



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

REC'D 19 JAN 2004

WIPO EPT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione IndustrialeN. **MI2002 A 002424**

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**Con esclusione dei disegni definitivi
come specificato dal richiedente.**

**31 011. 2003**

Roma, Il

per IL DIRIGENTE

*Paola Giuliano***Dr.ssa Paola Giuliano****BEST AVAILABLE COPY**

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A.**
 Residenza **BUTTRIO (UD)** codice **00167460302**

2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **Dr. Diego Pallini ed altri** cod. fiscale _____
 denominazione studio di appartenenza **Notarbartolo & Gervasi S.p.A.**
 via **C.so di Porta Vittoria** n. **19** città **Milano** cap **20122** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____/_____/_____

Dispositivo e processo di rimozione a secco della scaglia presente sulla superficie di prodotti metallici

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____/_____/_____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

1) **PAVLICEVIC Milorad** 3) **PRIMAVERA Alessandra**
 2) **POLONI Alfredo** 4) **GUASTINI Fabio**

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) nessuna				
2) _____				

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

nessuna

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	PROV	n. pag.	PROV	n. tav.	RIS	RIS	RIS	RIS
Doc. 1)	<input checked="" type="checkbox"/>	47	<input checked="" type="checkbox"/>	19	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 2)	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 3)	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 4)	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 5)	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 6)	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Doc. 7)	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8) attestati di versamento, totale Euro **QUATTROCENTOSETTANTADUE/56.-**

COMPILATO IL **19/11/2002** FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **Diego Pallini** obbligatorio

CONTINUA SI/NO **SI**

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**

CAMERA DI COMMERCIO, IND. ART. E AGR. DI **MILANO**

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA **MI2002A 002424**

MI2002A 002424

Reg. A.

codice **15**

L'anno

DUEMILADUE

QUINDICI

del mese di **NOVEMBRE**

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, che risulta da _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE



L'UFFICIALE ROGANTE
M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2002A 002424

REG. A

DATA DI DEPOSITO 15/11/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

Dispositivo e processo di rimozione a secco della scaglia presente sulla superficie di prodotti metallici

L. RIASSUNTO

Dispositivo e processo per la rimozione a secco della scaglia dalla superficie di un prodotto metallico comprendente almeno una zona di riscaldamento, che non riduce la superficie specifica del materiale a trattare e non crea nessuna ossidazione, almeno una zona di riduzione per lo svolgimento della reazione tra un determinato gas riducente (normalmente idrogeno) con almeno la scaglia, almeno una zona di raffreddamento del prodotto metallico, mezzi di riscaldamento del prodotto metallico, mezzi di riscaldamento del gas riducente, mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite prodotto dal flusso di gas riducente sulla superficie del prodotto metallico, mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito, mezzi di raffreddamento del prodotto metallico, mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dalla superficie trattata del prodotto metallico.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

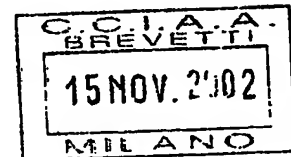
"Dispositivo e processo di rimozione a secco della scaglia presente sulla superficie di prodotti metallici"

a nome di: DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A. **MI 2002A 002424**
con sede in: BUTTRIO (UD)

inventori designati: PAVLICEVIC Milorad, POLONI Alfredo, PRIMAVERA
Alessandra, GUASTINI Fabio, SANZ LARA Alessandro, VECCHIET
Fabio

*** **

Campo dell'invenzione



L'invenzione riguarda un dispositivo e un processo di rimozione a secco della scaglia presente sulla superficie di prodotti metallici. I prodotti metallici in grado di essere trattati nel dispositivo e con il processo dell'invenzione possono essere in forma di barre, nastro o altri tipi di prodotti siderurgici.

Stato della tecnica

La descrizione dello stato dell'arte riportata di seguito è focalizzata sulle leghe ferrose, ma il dispositivo e il processo secondo la presente invenzione sono validi per tutti i materiali metallici.

Se confrontata con quella del ferro, l'ossidazione dell'acciaio è influenzata dal comportamento degli elementi che compongono la lega dell'acciaio. I fenomeni di ossidazione che si presentano sono più complessi, ma la scaglia che si forma sulla superficie di prodotti di acciaio è comunque composta in genere da ossidi di ferro, e contiene sempre FeO (detta anche wustite), Fe₃O₄ (detta anche magnetite),

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops.

Fe_2O_3 (detta anche ematite) e di FeOH_3 (detta anche ruggine o limonite).

In presenza di aria pura o di ossigeno, la scaglia che si forma sul ferro puro è così formata da una serie di strati. Sotto i 570°C , il FeO non è stabile e sono presenti solamente Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , mentre al di sopra di detta temperatura questi due ossidi sono accompagnati da uno strato interno di FeO . Comunque, in molti casi, la presenza di altri elementi conduce a cambiamenti nella struttura della scaglia e nella sua cinetica di crescita. Inoltre il metallo che si trova al di sotto della scaglia è modificato a causa di un fenomeno di ossidazione selettiva di questi apporti leganti.

La maggior parte dei tipi di scaglia che si formano durante la produzione di acciaio, si formano a temperature ben superiori a 570°C e di conseguenza vi sono presenti tutti e tre gli ossidi sopracitati. E' generalmente ritenuto che la crescita di tali ossidi nel ferro puro è controllata dalla diffusione delle vacanze nel FeO e nel Fe_3O_4 e dalla diffusione di ossigeno nel Fe_2O_3 . Comunque, la diffusione di vacanze o interstizi ferrosi può avvenire anche nel Fe_2O_3 , mentre sia nel Fe_2O_3 che nel Fe_3O_4 la diffusione di ossigeno lungo i canali delle dislocazioni, bordi dei grani e microfessure può apportare un contributo significativo alla formazione del fenomeno. La cinetica dell'ossidazione può essere comandata dalle reazioni che si svolgono alle varie interfacce tra: Fe e FeO , FeO e Fe_3O_4 , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

I prodotti già ossidati possono passare periodi di tempo prolungato esposti ad atmosfere marine e/o industriali. Un tale periodo porta alla formazione di ruggini (strati di idrossidi di ferro complessi) di grande

spessore (millimetri).

Il processo più comune di rimozione della scaglia da prodotti metallici è il decapaggio con acido, nel quale i prodotti metallici sono trattati con H_2SO_4 or HCl a temperatura di circa $80^{\circ}C$ per un tempo che varia da 10 a 30 minuti. Quanto più spesso è lo strato di scaglia, tanto più lungo è il tempo di decapaggio necessario, per valori di temperatura costante.

Per esempio, il metodo generalmente impiegato per pulire il materiale prima della trafilatura consiste nell'immergere le bobine in un contenitore di acido solforico o cloridrico caldo. L'azione con la quale l'acido solforico elimina la scaglia è per la maggior parte meccanica piuttosto che chimica. L'acido è in grado di penetrare nel metallo sotto lo strato di scaglia dove reagisce con il ferro formando un solfato di ferro che è solubile in acqua e liberando una miscela di gas, principalmente H_2 .

Questa azione ha come conseguenza un distacco della scaglia dal ferro e, al termine del processo di decapaggio con acido, le superfici del prodotto metallico sono pulite con getti di acqua ad alta pressione.

Il controllo della temperatura nelle operazioni di decapaggio è molto critico poiché la velocità di reazione tra l'acido e il metallo è molto influenzata dalla temperatura, per esempio la reazione è 100 volte più veloce a $88^{\circ}C$ di quanto non lo sia a temperatura ambiente. Una temperatura troppo alta può perciò risultare in uno spreco di energia poiché provoca un forte e rapido consumo di acido, oltre al fatto che sviluppa una quantità elevata di fumi inutili che hanno come conseguenza negativa una corrosione elevata della struttura dell'impianto. E' ancora più grave il fatto che si produce una azione di



corrosione per vaiolatura della superficie del metallo. Pertanto sono comunemente usati inibitori per aiutare a prevenire la corrosione per vaiolatura o l'eccesso di dissoluzione della superficie del metallo. Tali inibitori sono prodotti a base di idrocarburi azotati. Il tempo richiesto per la pulizia del prodotto metallico varia in funzione del tipo di scaglia da eliminare e del tipo di metallo da trattare. Esso può variare da 10 minuti per barre ad alto contenuto di carbonio a 35 minuti nel caso di barre a basso contenuto di carbonio con abbondante scaglia. Per questo motivo il decapaggio con acido è preferibile nel caso di presenza sul metallo di scaglia sottile.

Dopo la pulizia mediante getti, il prodotto metallico decapato con acido viene pulito mediante risciacquo e si rende necessario applicare successivamente un rivestimento protettivo.

Lo svantaggio principale che si ha nell'uso del decapaggio con acido è il forte impatto ambientale negativo che ne risulta e la ridotta cinetica di reazione. I rifiuti acidi residui dei bagni acidi sono infatti potenzialmente pericolosi, e risultano difficili e costosi da trattare e da stoccare. Inoltre, a seconda del tipo di scaglia da eliminare, il rendimento può essere ridotto al di sotto del 33%.

E' anche comunemente usato il decapaggio meccanico che può essere eseguito mediante piegatura, pallinatura o sabbiatura, spazzolatura o mediante impiego di ultrasuoni. Lo scopo di ciascun tipo di decapaggio è sempre quello di distaccare o rompere meccanicamente lo strato di scaglia e il decapaggio meccanico risulta più efficiente su scaglia fragile e con scarsa aderenza al prodotto metallico, pertanto è preferibile il suo



uso con scaglia in strato spesso, poiché quanto più spesso è lo strato di scaglia tanto più bassa è la sua aderenza al metallo.

Una ulteriore tecnica di decapaggio è quella eseguita nella fase liquida di un sale. I sali a base di K_2O (Na_2O , SiO_2) sono in grado di sciogliere ossidi di ferro e produrre due liquidi non miscibili che sono separati e quello con più alto contenuto di FeO può anche essere rigenerato. Il sale fuso rigenerato sarà usato di nuovo per il decapaggio. La scaglia è quindi lavata con un liquido e l'acido è sostituito da un bagno di sali fusi.

Diversi processi noti di decapaggio, per es. quelli descritti nei brevetti US-A-2.197.622 e US-A-2.625.495, includono l'immissione ad un certo stadio del processo di decapaggio di un reagente condensato, liquido o solido combinato ad una qualche reazione ossidante gassosa intermedia.

Il documento WO 00/03815 descrive un processo di decapaggio a secco in cui la scaglia è rimossa dal nastro in una camera dove avviene un riscaldamento superficiale del nastro, esclusivamente mediante un avvolgimento ad induzione, e dove l' H_2 è fatto scorrere solo in controcorrente. La soluzione descritta nel WO '815 prevede di utilizzare una quantità di H_2 superiore a quella stechiometrica, però il rendimento del processo non è soddisfacente né tecnicamente né economicamente.

Sono anche noti altri processi di decapaggio nei quali l'idrogeno e altri gas riducenti, quali il monossido di carbonio, sono utilizzati per la riduzione di ossidi in minerali dove essi sono sostanzialmente consumati in forni di riduzione o in recipienti o serbatoi. Tuttavia l'idrogeno brucia facilmente e può causare esplosioni in particolari circostanze, mentre il



monossido di carbonio è un gas velenoso ed è generalmente considerato pericoloso se non viene confinato e fatto reagire in un serbatoio del tipo usato generalmente nella riduzione di minerali. Pertanto, benché i principi chimici elementari di rimozione degli ossidi e/o di riduzione con gas siano noti, lo stato dell'arte non prevede soluzioni tecniche che consentano di svolgere processi rapidi, omogenei e compatti di rimozione della scaglia da superfici metalliche in modo continuo.

Nel processo descritto dal brevetto US 6.217.666 e nel brevetto US 6.402.852, denominato nel seguito della descrizione anche decapaggio senza acido, o AFP (dalla denominazione inglese Acid Free Pickling), si svolge la riduzione superficiale degli ossidi mediante impiego di gas riducente, per es. H_2 oppure CO , portato a temperatura appropriata. L'impianto descritto nei brevetti citati comprende un reattore, dove avviene il decapaggio del prodotto metallico, nel quale si identificano tre aree funzionali principali:

una prima zona di riscaldamento, dove il metallo è portato dalla temperatura ambiente fino alla temperatura di reazione in una atmosfera non ossidante;

una seconda zona di reazione, dove il metallo è ridotto in una atmosfera riducente, con ventole che provvedono al costante rinnovo della miscela di gas;

una terza zona di raffreddamento, dove il metallo viene raffreddato fino a $120^{\circ}C$, o meno, in una atmosfera non ossidante.

A seconda che il tipo di forno usato nella citata prima zona sia solo di



tipo elettrico, o disponga anche di bruciatori di CH_4 , i componenti principali di ingresso sono rispettivamente solo elettricità oppure anche N_2 , H_2 , e CH_4 , quest'ultimo qualora nei forni si usino anche i bruciatori di gas naturale. I prodotti di uscita dall'impianto sono solo vapore d'acqua e H_2 , e anche i prodotti di combustione del gas naturale per quei forni anche con bruciatori di gas.

Il decapaggio AFP presenta molti vantaggi in confronto al decapaggio con acido, tra i quali si annoverano l'assenza di rifiuti nocivi pericolosi, l'assenza di corrosione della superficie del metallo, l'impiego di mezzi di pulizia poco aggressivi.

Le fasi principali che costituiscono questo processo sono il riscaldamento del prodotto metallico, la riduzione degli ossidi e il raffreddamento del prodotto metallico. Lo stadio di riduzione della scaglia nella zona di riduzione è eseguito assicurando una applicazione turbolenta e/o vigorosa del gas riducente sulla superficie del metallo, di preferenza in presenza di carbonio elementare. Uno svantaggio di questi tipi di processi è che il flusso di gas all'interno del reattore non è organizzato e l'idrogeno è semplicemente alimentato nel volume di reazione con l'ipotesi di lavoro scontata che esso reagisce con la scaglia del prodotto metallico. La presenza di questo tipo di flusso non organizzato all'interno del reattore limita la velocità di reazione e prolunga di molto la durata del processo di decapaggio. Ne consegue che il processo AFP presenta un basso rendimento o, in alternativa, deve essere svolto in impianti molto lunghi per ottenere una produttività paragonabile a quella degli impianti di decapaggio tradizionali ad acido. Il



fatto di utilizzare grossi volumi di gas riducenti nel reattore, oltre a richiedere impianti lunghi, comporta rischi elevati per la sicurezza in caso di situazioni di emergenza. Inoltre, negli impianti molto lunghi è necessario tenere conto anche dei notevoli tempi necessari al loro riempimento col gas riducente e della notevole durata dei transitori termici, come pure di elevate perdite termiche, e pertanto il processo di decapaggio AFP diventa economicamente meno interessante rispetto ai processi di decapaggio basati sull'uso di acido.

Un altro problema che si pone generalmente con i processi di decapaggio senza acido di tipo noto è che nel caso di prodotti metallici con superficie totalmente coperta di scaglia di grande spessore e/o aderenza, il trattamento fornisce risultati di minore qualità. Infatti, nel caso in cui un pezzo di metallo con uno strato di scaglia di ossido, sia esso uniforme oppure no, venga fatto passare attraverso una unità riducente AFP, avviene un'apparente riduzione dello strato superiore della scaglia e la superficie appare brillante. Tuttavia, in molti casi, la riduzione non avviene interamente lungo tutto lo spessore della scaglia. In altri casi, la riduzione non avviene uniformemente rendendo la superficie metallica poco adatta a subire le ulteriori operazioni di lavorazione. Un altro svantaggio rilevato è che, al processo di decapaggio con fasi di processo in stadio gassoso, vengono applicate tecniche di riscaldamento e di riduzione definite per altri processi che non sono perfettamente adattabili al primo, con la conseguenza di una bassa efficienza di tutto il processo.

Non è noto dallo stato della tecnica un processo di decapaggio di tipo



AFP che abbia un controllo termo-fluidodinamico dello strato limite del gas riducente sulla superficie da trattare che permetta di raggiungere elevati tassi di riduzione della scaglia oltre che una riduzione omogenea di tutti i punti ricoperti di scaglia.

Riassunto dell'invenzione

E' dunque uno scopo della presente invenzione quello di rimediare ai problemi sopra citati realizzando un processo di rimozione a secco della scaglia presente sulla superficie di prodotti metallici che sia veloce, che dia un risultato uniforme e omogeneo su tutta la superficie dell'oggetto metallico e che garantisca un elevato rendimento energetico mantenendo l'impianto di decapaggio in dimensioni contenute.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di realizzare un dispositivo di rimozione a secco della scaglia che metta in opera un processo di decapaggio veloce senza l'utilizzo di acido, che sia compatto nelle sue dimensioni, flessibile ed economico tale da poter essere industrializzato ed abbia un elevato rendimento chimico.

Secondo un primo aspetto dell'invenzione i problemi della tecnica nota sopra esposti sono stati risolti in accordo con la rivendicazione principale mediante un dispositivo di decapaggio a secco per la rimozione della scaglia dalla superficie di un prodotto metallico comprendente almeno una zona di riscaldamento di detto prodotto metallico, almeno una zona di riduzione per lo svolgimento della reazione tra un gas riducente di ossidi metallici con almeno detta scaglia, almeno una zona di raffreddamento di detto prodotto metallico, mezzi di riscaldamento di detto prodotto metallico, mezzi di riscaldamento di detto gas riducente,



mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito, mezzi di rimozione dei prodotti della reazione rimasti sulla superficie del prodotto metallico trattato, mezzi di raffreddamento di detto prodotto metallico caratterizzato dal fatto che sono previsti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite prodotto dal flusso di detto gas riducente sulla superficie di detto prodotto metallico atti a generare oscillazioni di pressione di andamento regolare con zone di sovrappressione e zone di depressione, essendo dette zone di sovrappressione associate a una fase mandata di detto gas riducente riscaldato verso la superficie di detto prodotto metallico ed essendo dette zone di depressione associate a una fase di aspirazione di detto gas riducente a valle di detta mandata, detta fase di mandata e detta fase di aspirazione avvenendo in successione ciclica lungo la superficie di detto prodotto metallico.

Preferibilmente detto dispositivo prevede tra i mezzi di riscaldamento del prodotto metallico, in combinazione o in alternativa, un dispositivo a microonde, elementi riscaldanti ad induzione, con o senza modulazione di frequenza, bruciatori a fiamma libera o schermata, che possono essere ad aria o ad ossigeno pre-miscelati o no, tubi radianti che possono essere a gas o elettrici a radiazione amplificata, dispositivi di riscaldamento ad induzione e a infrarossi.

Inoltre il dispositivo prevede, tra i mezzi di riscaldamento del gas riducente, condotti di materiale refrattario caldo nel quale passa il gas riducente oppure, in alternativa o in combinazione, una parete metallica riscaldata lambita dal gas riducente. Generalmente il gas riducente



impiegato è atto a ridurre ossidi metallici allo stato puro o in combinazione con altri gas neutri e/o riducenti.

Secondo un ulteriore aspetto dell'invenzione, i problemi della tecnica nota sopra citati sono risolti mediante un processo di decapaggio a secco per la rimozione della scaglia presente sulla superficie di un prodotto metallico, svolto per mezzo del dispositivo di decapaggio di cui sopra, comprendente gli stadi seguenti:

prevedere l'utilizzo di un gas riducente di ossidi metallici,
prevedere almeno una zona di riscaldamento del prodotto metallico,
prevedere almeno una zona di riduzione per lo svolgimento della reazione tra detto gas riducente con almeno detta scaglia,
prevedere almeno una zona di raffreddamento del prodotto metallico,
prevedere mezzi di riscaldamento di detto prodotto metallico,
prevedere mezzi di riscaldamento di detto gas riducente,
prevedere mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito con la scaglia,
prevedere mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dalla superficie del prodotto metallico trattato,
riscaldare, mediante i rispettivi mezzi, il prodotto metallico ad una prima temperatura superiore a quella ambiente, senza ridurre la superficie specifica del materiale da trattare e non creare ossidazioni,
riscaldare, mediante i rispettivi mezzi, il gas riducente a una seconda temperatura superiore a quella ambiente,
mantenere il prodotto metallico in detta zona di riduzione per un tempo predeterminato,



raffreddare detto prodotto metallico a una determinata temperatura, caratterizzato dal fatto che

prevede mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite prodotto dal flusso di gas riducente sulla superficie del prodotto metallico, detti mezzi consentendo una distribuzione organizzata e una omogenea concentrazione di detto gas riducente rispetto alla quantità di scaglia presente su detta superficie e consentendo l'evacuazione dei prodotti della reazione da detto gas riducente,

prevedere, mediante detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, un flusso di mandata di detto gas riducente, precedentemente riscaldato, verso la superficie di detto prodotto metallico con una determinata quantità di moto sufficiente a farlo penetrare in tutte le porosità di detta scaglia, detto flusso di mandata essendo associato a una corrispondente zona di sovrappressione sulla superficie di detto prodotto metallico,

prevedere un determinato tempo di reazione sufficiente a rimuovere completamente l'ossigeno da detta scaglia,

prevedere, mediante detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, un flusso di aspirazione di detto gas riducente, che ha reagito in accordo con lo stadio n), a valle di detto flusso di mandata, detto flusso di aspirazione essendo associato a una corrispondente zona di depressione sulla superficie di detto prodotto metallico,

prevedere che gli stadi m) ed o) si svolgano ciclicamente in successione regolare lungo la superficie di detto prodotto metallico,

prevedere, mediante i mezzi previsti nello stadio g), la rimozione dei



prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito con la scaglia, prevedere, mediante i mezzi previsti nello stadio h), la rimozione dei prodotti della reazione rimasti sulla superficie del prodotto metallico trattato.

Grazie alle caratteristiche inventive dell'invenzione, si ottiene un dispositivo che mette in opera un processo veloce di rimozione a secco della scaglia, che si svolge in un passaggio singolo del prodotto metallico, che può impiegare vari tipologie di dispositivi di riscaldamento nel primo stadio del processo e varie soluzioni per il miglioramento del processo di riduzione nella zona di reazione, con la conseguenza di essere più corto. Inoltre si ottiene un processo di rimozione a secco veloce della scaglia che si svolge in un passaggio singolo del prodotto metallico, che può impiegare varie tipologie di dispositivi di riscaldamento, di cui alcune sono state citate sopra, nel primo stadio del processo.

Rispetto al processo di decapaggio noto dal brevetto US-A-6.217.666, il processo svolto nel dispositivo dell'invenzione prevede che la riduzione degli ossidi di ferro che formano la scaglia, per mezzo di un gas riducente puro o in combinazione con altri gas neutri e/o riducenti, avvenga in assenza di un qualunque reagente condensato.

Un altro vantaggio del dispositivo conforme all'invenzione è che permette di svolgere un processo nel quale è aumentato l'intervallo di temperatura nel quale si può svolgere lo stadio di riduzione e vengono eliminati gli svantaggi che non permettevano al processo in assenza di acido di fare fronte a produttività elevate o anche molto elevate. Il dispositivo permette



d'iniziare il processo a più basse temperature della scaglia, già a partire da 100°C). Il dispositivo permette inoltre di svolgere il processo di anche senza l'uso del riscaldamento ad induzione.

Nella presente invenzione, la gestione chimica, fluidodinamica e delle pressioni nelle zone di riscaldamento e/o reazione è fatta con un controllo accurato e continuo dei fenomeni a livello dello strato limite prodotto dal flusso del gas riducente diretto verso la superficie del prodotto metallico e non con una semplice generazione di flusso turbolento. Il controllo dinamico delle cinetiche di riduzione fatto in questo modo garantisce elevatissime velocità di riduzione con una omogeneità pressoché totale. Infatti, mediante la gestione di detto strato limite, si produce una reazione quasi istantanea, anche inferiore a 1 sec. tra il gas riducente e la scaglia e si ottimizza l'evacuazione dei prodotti di reazione, costituiti essenzialmente da vapore d'acqua dalla superficie del prodotto metallico in modo di renderla di nuovo chimicamente attiva nei confronti della riduzione degli ossidi.

Di seguito viene descritto come la presente invenzione realizza, tramite i mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, la rimozione dell'ossigeno dalla scaglia presente sulla superficie del prodotto metallico da trattare.

Il gas riducente riscaldato (puro o in combinazione con altri gas neutri e/o riducenti) viene alimentato con una quantità di moto sufficiente a farlo penetrare in tutte le porosità della scaglia, ovvero in maniera tale da garantire un'omogenea concentrazione da $4 \text{ Nm}^3/(\text{min kg}_{\text{scaglia}})$ a $100 \text{ Nm}^3/(\text{min kg}_{\text{scaglia}})$. Questa distribuzione del gas riducente in profondità



nella scaglia si ottiene con la creazione sulla superficie da trattare di zone di sovrappressione di valore compreso tra +10 e +50 Pa circa.

Dopo che si è svolta la reazione tra il gas riducente e la scaglia, il gas riducente stesso viene aspirato al fine di trascinare con esso l'acqua prodotta dalla reazione di riduzione, le cui molecole si insinuano nelle microcavità della superficie appartenenti alla scaglia e/o al metallo già ridotto. L'aspirazione del gas riducente, e quindi l'asportazione dell'acqua di reazione, si ottiene con la creazione di zone di depressione (-2 a -15 Pa) sulla superficie trattata del prodotto metallico; così facendo, si evita che la formazione dell'acqua vada a saturare la zona di reazione e blocchi il processo di rimozione dell'ossigeno dalla scaglia.

Più in particolare, la rimozione dell'acqua di reazione nel dispositivo dell'invenzione avviene anche grazie all'azione meccanica del flusso di gas riducente alimentato verso la superficie del prodotto metallico che accelera ed allontana dalla superficie l'acqua di reazione e consente l'arrivo di nuovi moli di gas riducente. L'azione meccanica del getto sulla superficie è quantificata da uno sforzo di taglio creato dal campo di moto fluido che tipicamente oscillano fra 0,03 e 5 Pascal a seconda della tipologia di scaglia.

Un sistema d'aspirazione distribuita e deumidificazione del gas all'interno del dispositivo provvede a mantenere una percentuale di vapore d'acqua, in ogni punto del dispositivo, inferiore al 5% in volume.

Il gas riducente, depurato dal vapore d'acqua con i sistemi sopra descritti, viene quindi rimesso in circolo per un altro ciclo di riduzione degli ossidi.



Il processo avviene lungo la linea di decapaggio con cicli alternati che prevedono l'iniezione del gas riducente, l'aspirazione del gas riducente con la conseguente evacuazione del vapore d'acqua, il recupero del gas riducente ripulito, fino a che si ottiene la completa estrazione dell'ossigeno dalla scaglia.

Il gas utilizzato per la rimozione dell'ossigeno dalla scaglia, che è preferibilmente, ma non limitativamente, idrogeno, viene alimentato a una temperatura da 300°C a 1000 °C, allo stato puro o in combinazione con altri gas neutri e/o riducenti, come azoto e/o elio e/o argon e/o monossido di carbonio, garantendo un riscaldamento controllato della interfaccia di reazione (superficie e spessore di scaglia) che consente di ridurre i tempi di estrazione dell'ossigeno dalla scaglia. Grazie al riscaldamento, infatti, la diffusione del gas riducente e dei suoi ioni verso l'interno della scaglia nonché la diffusione verso l'esterno dei prodotti di reazione possono essere accelerate e gestite in modo efficiente.

Dopo l'asportazione dell'ossigeno dalla scaglia, sulla superficie del prodotto metallico rimane uno spessore di ferrosugna che è possibile rimuovere meccanicamente, per esempio tramite spazzolatura.

Quando la superficie del prodotto così processato è quella di un nastro metallico, questo può subire immediatamente le successive fasi di lavorazione, quali laminazione o skin-pass, senza la necessità di subire ulteriori trattamenti.

Elenco delle figure

Ulteriori vantaggi conseguibili con il presente trovato risulteranno più evidenti, al tecnico del settore, dalla seguente descrizione dettagliata di



un esempio di realizzazione particolare a carattere non limitativo, di un dispositivo di decapaggio con riferimento alle seguenti figure, di cui:

la Fig. 1 rappresenta un dettaglio ingrandito della sezione di uno strato di scaglia in cui è avvenuta una riduzione irregolare;

la Fig. 2 rappresenta un dettaglio ingrandito della sezione di uno strato di scaglia in cui è avvenuta una riduzione non omogenea;

la Fig. 3 rappresenta un grafico che illustra l'effetto della riduzione in funzione del tempo, e a temperatura costante, sulla superficie specifica, di uno strato di scaglia;

la Fig. 4 rappresenta un grafico che illustra l'effetto della riduzione in funzione della temperatura, con tempo di esposizione costante, sulla superficie specifica di uno strato di scaglia;

la Fig. 5 rappresenta un grafico con la trasformazione di fase degli ossidi di ferro;

la Fig. 6 mostra il processo di riduzione della scaglia dalla superficie del prodotto trattato;

le Figg. 7 e 8 mostrano i risultati di prove di riduzione in un ambiente inizialmente sotto vuoto con riscaldamento imposto del campione;

la Fig. 9 mostra l'evoluzione della reazione di riduzione descritta nelle Figg. 7 e 8;

la Fig. 10 rappresenta un grafico con l'andamento del trasferimento di flusso di calore di radiazione amplificata;

la Fig. 11 rappresenta forme di realizzazione di impianti a riscaldamento per induzione;

la Fig. 12 mostra schematicamente la filosofia di controllo a frequenza

variabile del riscaldamento ad induzione;

la Fig. 13 rappresenta la struttura microscopica tridimensionale della superficie del prodotto metallico da trattare prima dello stadio di riduzione nel processo di decapaggio svolto con il dispositivo conforme all'invenzione;

la Fig. 14 rappresenta la struttura microscopica tridimensionale della superficie del prodotto metallico dopo lo svolgimento dello stadio di riduzione del processo di decapaggio svolto con il dispositivo conforme all'invenzione;

le Figg. 15a e 15b rappresentano schematicamente forme di realizzazione di impianti di decapaggio per mettere in opera il metodo conforme all'invenzione;

la Fig. 16 mostra due configurazioni a zone alternate di pressione e suzione a livello d'impianto industriale;

la Fig. 17 rappresenta schematicamente una configurazione fluidodinamica lungo il tratto all'interno del reattore conforme all'invenzione;

la Fig. 18 rappresenta schematicamente un sistema di aspirazione e controllo di pressione del reattore conforme all'invenzione;

la Fig. 19 rappresenta grafici con programmi di raffreddamento metallurgico ottimali con l'uso del dispositivo della presente invenzione;

la Fig. 20 rappresenta grafici tridimensionali con il rapporto di equilibrio per determinare il grado di ricircolazione, deumidificazione, produzione nella presente invenzione;

la Fig. 21 rappresenta un diagramma generale del processo

dell'invenzione e la relazione tra le variabili oltre all'ordine da seguire per il flusso di processo;

la Fig. 22 mostra la struttura del nastro dopo riduzione e dopo spazzolatura meccanica di rimozione del ferro spugna.

Descrizione dettagliata di forme di realizzazione preferite

Viene ora descritta, con riferimento alle figure citate, un dispositivo di decapaggio per svolgere un processo di rimozione dell'ossigeno dalla scaglia in assenza di acido. Nel seguito della descrizione verrà anche utilizzata indifferentemente la definizione "a secco" per definire il processo dell'invenzione.

La prima fase del processo da mettere in opera nel dispositivo di decapaggio dell'invenzione è costituito dalla preparazione meccanica della superficie del prodotto metallico (generalmente tramite spazzolatura), in modo da rimuovere da detta superficie le impurità e la ruggine di ossidazione, e dal riscaldamento del prodotto metallico stesso con mezzi di riscaldamento opportuni. Tali mezzi di riscaldamento possono essere di tipo convettivo (utilizzando il gas riducente caldo), del tipo a microonde, oppure di tipo a irradiazione amplificato, o mediante riscaldamento mediante bruciatori schermati (tubi radianti inclusi) o meno, e in una ulteriore variante del processo i mezzi di riscaldamento nel primo stadio possono anche essere del tipo ad induzione.

La seconda fase del processo prevede la rimozione dell'ossigeno dalla scaglia all'interno della zona di riduzione che comprende uno stadio di immissione di gas riducente riscaldato, vantaggiosamente idrogeno gassoso, puro o in combinazione con altri gas neutri e/o riducenti, come



azoto e/o elio e/o argon e/o monossido di carbonio, con particolari condizioni dell'organizzazione del flusso del gas stesso, in particolare nello strato limite presente in prossimità della superficie del prodotto metallico, e dell'andamento delle pressioni sulla superficie del prodotto medesimo.

L'idrogeno suddetto viene riscaldato ad una determinata temperatura compresa fra 300 e 1100 °C in modo che, già durante lo stadio di immissione, si svolgano le due azioni combinate di riscaldamento della superficie del prodotto metallico e la contemporanea riduzione degli ossidi che compongono la scaglia. Per svolgere questa fase sono proposte due forme di realizzazione preferite, che possono essere adoperate come soluzioni alternative o in serie una dopo l'altra, della gestione della fluidodinamica dello strato limite dell'idrogeno riscaldato in corrispondenza della superficie del prodotto metallico.

La prima e la seconda fase sopra descritte possono essere vantaggiosamente riunite in un'unica e medesima fase del processo.

La terza fase del processo di decapaggio comprende una operazione di raffreddamento del prodotto metallico, fino ad una temperatura definita; tale operazione viene svolta vantaggiosamente mediante raffreddamento convettivo forzato usando il gas riducente.

La quarta ed ultima fase del processo di decapaggio prevede l'asportazione meccanica della scaglia ridotta dalla superficie del prodotto metallico; tale operazione viene svolta preferibilmente tramite spazzolatura.

Il processo di decapaggio si svolge con continuità sempre in un solo



A handwritten signature in dark ink, consisting of a series of loops and strokes, located at the bottom right of the page.

passaggio del prodotto metallico attraverso il dispositivo di decapaggio.

La struttura della scaglia e la cinetica di crescita dipendono sia dall'acciaio che dall'atmosfera. In confronto al ferro puro, l'ossidazione dell'acciaio è influenzata dal comportamento degli elementi leganti. I fenomeni sono complessi, ma schematicamente si può affermare che le scaglie formate sugli acciai sono formate da ossidi di ferro e contengono FeO , Fe_3O_4 e Fe_2O_3 e FeOOH , Fe_2O_3 per acciai dove la ruggine si è formata. In aria pura o in ossigeno la scaglia formata su ferro puro è così composta da una serie di strati. Sotto i 570°C , i grafici della Fig. 5 mostrano che l' FeO non è stabile e sono presenti solamente Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , mentre oltre tale temperatura, questi due ossidi sono accompagnati da uno strato interno di FeO .

Da quanto premesso, i mezzi di riscaldamento del dispositivo di decapaggio conforme all'invenzione devono essere in grado di fornire l'energia in modo rapido, mantenendo al minimo l'ossidazione, o eliminandola completamente e senza modificare la superficie specifica del materiale.

Il dispositivo di decapaggio prevede, in una prima vantaggiosa variante, un sistema di riscaldamento a microonde per svolgere il primo stadio di riscaldamento del processo. Tale sistema viene qui di seguito descritto in dettaglio.

Nella gamma di frequenze di microonde assegnate dalle autorità per gli usi industriali, viene comunemente usata la frequenza di 0,915GHz nei forni industriali poiché permette una penetrazione più profonda negli oggetti massicci. Frequenze più elevate, fino ad un massimo di 2,45GHz



sono più indicate per i forni più compatti. Il dispositivo a microonde utilizzato nel dispositivo dell'invenzione è un applicatore a multirisonanza per prevedere un riscaldamento a modalità duplice. La cavità multirisonante può essere utilizzata come dispositivo riscaldante della linea di decapaggio, indipendentemente dal processo di decapaggio scelto. La sorgente di microonde è disposta fuori della cavità e le microonde prodotte sono alimentate all'applicatore attraverso il dispositivo di trasmissione chiamato «guide d'onda». Per il riscaldamento di prodotti di acciaio da sottoporre a decapaggio le guide d'onda sono le linee di trasmissione, in forma di tubi cavi, all'interno dei quali si propagano le microonde. Questi tubi hanno sezioni di varie forme, generalmente rettangolari, e sono in grado di gestire trasmissioni ad alta potenza.

All'interno della cavità possono essere mantenute atmosfere d'argon o d'azoto, e in questo caso si parla di atmosfere neutre, oppure d'idrogeno o d'idrogeno/azoto, e in questo caso si parla di atmosfere attive. La composizione dell'atmosfera non influenza la propagazione delle microonde a meno che non si generi vapore d'acqua poiché il dipolo si accoppia molto bene con l'energia delle microonde aumentando il tasso di riscaldamento non appena la reazione di riduzione inizia. Per aumentare l'efficacia del riscaldamento, il gas può essere immesso nella cavità già riscaldato fra 300 °C e 1100 °C così che la superficie esterna del prodotto metallico reagisce non appena raggiunge una temperatura di soglia. Il riscaldamento dei gas permette di avere una azione di riduzione misurabile e un aumento del riscaldamento da 100°C, una



temperatura molto più bassa in confronto a qualsiasi altro sistema di riduzione. Questo è uno dei motivi per il quale si arriva ad una elevata produttività nel processo di decapaggio a secco secondo l'invenzione.

Il riscaldamento a microonde avviene più rapidamente e localmente. Il calore concentrato sugli strati esterni genera principalmente sollecitazioni termiche di trazione negli strati di ossido prefissurando l'ossido prima di ogni decapaggio, sia esso realizzato chimicamente, meccanicamente o senza acido. L'aumento della densità delle fissurazioni aumenta sia la superficie reattiva specifica che il numero di accessi facilitati per l'acido o per il gas riducente. Le sollecitazioni termiche su di uno strato di ossido ad elevata temperatura disposto su un substrato freddo porta a sollecitare l'ossido e ad aumentare la sua scheggiatura o sbriciolatura meccanica. Le microonde rimangono attive nel reattore del processo dell'invenzione solo quando rimane dell'ossido, poiché il substrato di ferro e la spugna di ferro sono riflettenti nei riguardi della energia delle microonde. L'accoppiamento estremamente forte tra le microonde e le molecole di acqua che sono prodotte durante la riduzione dell'ossido di ferro con l'idrogeno aumenta il riscaldamento e la cinetica di reazione. Una volta che lo strato di scaglia è rimosso dalla superficie eliminando dal prodotto metallico la parte che si trova ad elevata temperatura, il raffreddamento del prodotto avviene più rapidamente e l'impianto di decapaggio risulta più corto.

Per la natura stessa del riscaldamento a microonde l'utilizzo di tale tecnica in un processo di decapaggio comporta altri vantaggi. L'energia elettromagnetica viene trasferita direttamente e assorbita dal materiale



che viene trattato e si trasforma così in calore all'interno del materiale con conseguenti risparmi energetici, potendo eliminare la grande massa termica dei forni di tipo noto.

Poiché le microonde sono radiazioni penetranti, i materiali che sono esposti ad esse sono riscaldati dall'interno e raggiungono temperature elevate più rapidamente di materiali riscaldati con altre fonti energetiche.

La profondità di penetrazione è la profondità alla quale la potenza dell'onda elettromagnetica è ridotta di metà ed essa è inversamente proporzionale alla frequenza della radiazione; questo fenomeno offre uno strumento di controllo addizionale per ottimizzare l'energia di ingresso in funzione dello spessore della scaglia iniziale.

In una ulteriore forma di realizzazione preferita dell'invenzione, alternativa alla precedente, è previsto un dispositivo di riscaldamento del prodotto metallico da decapare che utilizza l'irraggiamento rinforzato.

Questo dispositivo si basa sull'ottimizzazione dei fattori di vista. Questo fattore di vista viene definito come la frazione d'energia raggiante totale emessa da una superficie A_1 che è intercettata da una superficie A_2 .

Il fattore F_{1-2} è la frazione di energia che arriva a A_2 a partire da A_1 . Per il teorema della reciprocità si ottiene: $A_1 * F_{1-2} = A_2 * F_{2-1}$.

Con tale dispositivo è possibile incrementare lo scambio termico e migliorare sostanzialmente l'omogeneità di entrambe le superfici (quella del prodotto da decapare e quella dell'apparecchiatura per l'irraggiamento rinforzato) che funzionano da emettitori diffusi ed hanno una radianza uniforme (densità d'energia irraggiata per unità di superficie). Un vantaggio importante di tale soluzione è che essa è



Handwritten signature

utilizzabile sia per svolgere la funzione di riscaldamento nella prima parte del processo di decapaggio che nella terza parte del processo, dopo la fase di riduzione, per il raffreddamento del prodotto metallico. Le superfici principali del prodotto metallico, per esempio nel caso di un nastro le due superfici superiore ed inferiore, e quelle del montaggio per l'irraggiamento forzato si comportano, ad un predeterminato punto della linea di decapaggio, come superfici grigie opache isotermitiche in regime stazionario. Questa configurazione inventiva del dispositivo di riscaldamento apporta un significativo incremento di efficienza del processo messo in opera con il dispositivo dell'invenzione poiché le superfici emettono e assorbono diffusamente. L'effetto complessivo risulta incrementato dal fatto che l'atmosfera tra le due superfici non contribuisce, cioè non assorbe né disperde, alla radiazione della superficie e non emette alcuna radiazione, nel caso si tratti di atmosfere di tipo inerte o riducente o di prodotti di reazione. Infatti i gas che non dispongono di polarità sono trasparenti alla radiazione e la sola eventuale specie provvista di polarità, che è il vapore d'acqua, è sempre mantenuto al di sotto di una determinata soglia, per esempio con l'impiego di mezzi deumidificanti o mediante uno scorrere rapido del gas interno alla cavità di riscaldamento così da mantenere un accresciuto flusso di calore tra le superfici.

Sebbene siano preferibili metodi di riscaldamento che non portino al contatto diretto delle superfici del prodotto con i prodotti di combustione, il processo dell'invenzione produce risultati eccellenti anche con l'uso di bruciatori a fiamma diretta, sia con fiamma libera che con fiamma

parzialmente schermata, qualunque sia la miscela di gas combustibili.

La presente invenzione permette d'utilizzare bruciatori pre-miscelati o meno, bruciatori sub-stechiometrici, stechiometrici o sopra-stechiometrici, ad aria od ad ossigeno. Sono utilizzabili diverse combinazioni di meccanismi di riscaldamento a convezione per prodotti di combustione assieme a sistemi irraggianti. Qualunque sistema di riscaldamento per irraggiamento, sia con tubi elettrici o a gas, è adeguato alla presente invenzione. La geometria della fiamma, il contenuto d'ossigeno e di altri prodotti allo stato gassoso, la temperatura di zona e le velocità relative fra superficie da trattare e l'atmosfera nella zona di riscaldamento, si possono combinare in diversi modi per ottenere diverse velocità di riscaldamento o diversi consumi in modo d'ottenere sempre un riscaldamento omogeneo che mantiene o incrementa la reattività della superficie senza riduzione della superficie specifica o incrementi nello spessore della scaglia. Tutti questi trattamenti di riscaldamento sono realizzati senza nessun utilizzo di oli protettivi sulla superficie metallica da trattare (anche se il loro utilizzo non disturberebbe il processo dell'invenzione qui descritta).

Il metodo di riscaldamento per induzione è diverso da quelli sopra descritti in quanto inverte il senso del gradiente termico. Alcuni processi noti funzionano esclusivamente con un riscaldamento ad induzione perché questo mette sotto sollecitazione di trazione la scaglia compensando parzialmente la diminuzione della superficie specifica. Il sistema di riscaldamento ad induzione è costoso e rende economicamente non conveniente il processo di decapaggio. Un sistema



di riscaldamento ad induzione può essere perfettamente integrato nel processo della presente invenzione sia singolarmente sia in combinazione con uno qualunque dei metodi di riscaldamento previamente elencati. In particolare la presente invenzione presenta una gestione innovativa del riscaldamento ad induzione chiamato riscaldamento per induzione a frequenza modulata. Il principio di questo processo è illustrato nelle Fig. 11 e Fig. 12. Le frequenze di riscaldamento vengono variate man mano che procede il processo di riscaldamento/riduzione in modo di generare i flussi termici nelle zone conduttive più vicine al fronte di reazione, limitando in questo modo i consumi elettrici e migliorando la cinetica della linea rendendola più compatta e produttiva.

La seconda fase del processo di decapaggio, che può avvenire simultaneamente o che segue la fase di riscaldamento sopra descritta, prevede vantaggiosamente che il gas riducente venga alimentato già riscaldato sin dall'inizio del processo per migliorare la reattività superficiale del prodotto metallico oltre che per migliorare il riscaldamento del prodotto. Questo è da fare in particolare nel caso sia utilizzato l'idrogeno come gas riducente.

Il gas di riduzione può essere riscaldato fra i 300 ed i 1100 °C facendolo passare, prima di immetterlo nella zona di reazione, indifferentemente o attraverso condotti ricoperti di refrattario preriscaldati, oppure per convezione mediante uno scudo riscaldato sulla superficie opposta a quella di contatto col gas senza che la soluzione influenzi l'effetto di riduzione ottenuto nel processo.

L'idrogeno è un gas che si presta particolarmente bene per riscaldare il metallo poiché è 15 volte più leggero dell'aria, altamente convettivo e con alta conducibilità termica e permette di attuare un processo in modo ecologico.

Un vantaggio che apporta il preriscaldamento con gas riducente caldo è che la riduzione inizia non appena il primo punto della superficie metallica diventa attivo. La formazione del primo nucleo di scaglia ridotta dal gas porta alla formazione di un substrato spugnoso. Il substrato che ha reagito con il gas mantiene una superficie specifica molto più elevata oltre che una porosità più profonda e larga. Tale struttura porosa continua a mantenersi anche con il procedere del processo di riscaldamento. Il ruolo del citato nucleo iniziale è simile a quello svolto dalle fessure nel decapaggio convenzionale con acido: fare sì che il reagente penetri profondamente nella struttura della scaglia per effettuare una riduzione profonda e rapida.

Verrà ora descritto nel dettaglio il comportamento del flusso di gas riducente sulla superficie del prodotto metallico, in quanto la gestione dei fenomeni fluidodinamici che si verificano in prossimità di detta superficie riveste una importanza fondamentale per il corretto svolgimento del processo di decapaggio secondo la presente invenzione.

A questo livello vengono definite due grandezze fisiche che richiedono meccanismi diversi per il loro controllo, ma che devono essere correttamente bilanciate per ottenere una linea di decapaggio a secco ad alta cinetica: lo spessore di strato limite e gli sforzi di taglio del gas sulla superficie (sia laminari sia di vortice).



A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes.

Nella seconda fase del processo, viene svolto anche un controllo dello strato limite e della pressione del gas di riduzione. L'invenzione prevede di produrre oscillazioni di pressione, che seguono un andamento regolare, sulla superficie del prodotto metallico.

Queste oscillazioni sono calcolate per creare una distribuzione nello spazio tale da ottimizzare sia il flusso di gas riducente verso la superficie da ridurre sia l'evacuazione immediata del vapore d'acqua prodotto dalla reazione. Tale controllo viene svolto mediante una realizzazione particolarmente vantaggiosa di una configurazione del reattore o della zona della linea di decapaggio nella quale si svolge la reazione. Tale configurazione del reattore fa sì che si produca una corrente lungo la superficie del prodotto metallico con un «effetto pistone», mentre la configurazione del canale del reattore crea un campo di pressione oscillante fisso nello spazio. Una adeguata scelta della conformazione del canale del reattore può generare una forma dell'oscillazione della pressione che assume la forma sinusoidale oppure quella di ogni altro tipo di onda periodica.

In una prima variante di realizzazione del canale del reattore è previsto che esso sia composto da una serie di profili Venturi, distanziati tra loro di un determinato passo come rappresentato in Fig. 17.

Il canale di flusso è realizzato per assicurare la massima efficienza in presenza di un grande numero di tipologie di scaglie alla velocità massima di processo, poiché la frequenza ottimale non varia molto con il tipo di scaglia e la frequenza di oscillazione della pressione, vista dal prodotto che avanza, può essere aggiustata leggermente con piccole



variazioni della velocità di processo.

In funzione della natura del prodotto metallico da decapare, risultano ottimali i seguenti intervalli di valori per le variabili principali di processo:

passo geometrico P : da 10 a 1500mm;

ampiezza di oscillazione della pressione: da 0,1 a 400 mmH₂O;

ampiezza di oscillazione della velocità: da 1 a 80 m/sec;

distanza minima tra pareti del canale e prodotto: da 2 a 500mm;

la velocità del gas normale alla superficie del prodotto deve essere superiore a 5m/sec in ogni punto della superficie del prodotto da trattare.

In alternativa al reattore appena descritto, una altra forma di realizzazione secondo l'invenzione, illustrata in Fig. 16 e in Fig. 18, prevede la suddivisione della lunghezza di reazione in un numero di settori, ognuno con la sua dotazione di tubi, per assicurare l'alternanza di effetto di pressione, che assicura l'alimentazione in profondità di gas riducente, e di effetto di suzione che assicura l'eliminazione dei prodotti di reazione. E' prevista una serie di tubi di riscaldamento ognuno dei quali è disposto a valle di un rispettivo tubo Venturi 16, 17 disposti con asse ortogonale alla superficie del prodotto metallico. In ciascuno dei tubi in cui il gas di riduzione è riscaldato prima di riscaldare la superficie del prodotto. Il gas è fornito da un condotto comune 20 e aspirato verso il sistema di deumidificazione 18 da un altro condotto indipendente 19. Nella Fig. 18 è illustrata schematicamente solo la parte al di sopra del prodotto metallico da trattare, ma è inteso che la parte al di sotto del prodotto metallico, in questo caso un nastro, è simmetrica ed è stata omessa nella figura solo per facilità di comprensione.

I mezzi sopra descritti, che consentono la gestione della fluidodinamica dello strato limite, sono posti a una distanza dalla superficie da trattare compresa vantaggiosamente tra 2 mm e 500mm.

In una ulteriore variante del reattore, conforme all'invenzione, e non illustrata nelle figure, è prevista la possibilità di combinare le due soluzioni appena descritte del canale del reattore. In questo caso si ottiene il vantaggio che il sistema diventa insensibile a particolari programmi di circolazione con correnti equicorrente o in contro corrente.

Dalla Fig. 17 si può vedere come la direzione delle correnti del gas di riduzione, eventualmente anche del gas riciclato, siano esse di stesso verso o di versi opposti, la pressione 13 e l'evoluzione della pressione statica dei campi di velocità 14 siano tra loro indipendenti.

Un vantaggio della soluzione dell'invenzione è che avendo ogni scaglia di laminazione una sua morfologia e una rugosità della superficie del prodotto, il tasso di reazione e la rimozione di vapore d'acqua può essere adeguatamente aumentato selezionando precise forme d'onda (oscillazioni di pressione, ampiezza nelle differenza di pressione e frequenza nel tempo).

La speciale configurazione del reattore che crea le oscillazioni di pressione superficiali ha come vantaggio che la rimozione del vapore d'acqua dalla superficie del prodotto metallico con una efficienza di molto superiore ai reattori convenzionali. L'oscillazione della pressione infatti destabilizza lo strato di vapore d'acqua e provoca l'aspirazione dell'acqua dalla superficie per l'effetto Venturi.

Nei reattori convenzionali la presenza dello strato di acqua sulla



superficie del prodotto rallenta invece il processo di reazione del gas idrogeno con la scaglia, poiché l'acqua che risulta più pesante dell'idrogeno rimane sulla superficie e non permette all'idrogeno di venire in contatto con lo strato di scaglia e di svolgere la reazione se non nella misura in cui il flusso di gas fa man mano evaporare l'acqua. Ciò va a scapito dell'efficienza del processo.

Negli impianti di decapaggio, il contenuto d'acqua nell'ossido che forma la scaglia deve essere tanto basso da permettere tassi di riduzione accettabili, e pertanto tale contenuto deve essere mantenuto al di sotto del 5% in volume in ogni momento e in ogni punto del tratto di reazione. Tale tratto è quello tra il punto in cui il prodotto è alla temperatura di 100°C fino al punto in cui si trova alla temperatura massima di lavoro prevista. Il controllo così stretto sui livelli di vapore è garantito dalla presenza della citata unità di ricircolo con il dispositivo di deumidificazione di cui sopra.

Un sistema di deumidificazione, conforme all'invenzione e che può essere utilizzato in combinazione con l'una o l'altra forma di realizzazione del reattore descritto sopra, è rappresentato in maggior dettaglio alla Fig. 15. Esso può essere di tipo criogenico, ad assorbimento o meccanico a seconda delle dimensioni dell'impianto di decapaggio. Esso prevede uno scambiatore di calore 4 per eliminazione primaria di acqua dopo l'unità di deumidificazione. Un secondo gruppo di scambiatori di calore riporta il gas a temperature operative. La prima parte dell'ultimo scambiatore di calore è la stessa dello scambiatore 4 al quale si aggiunge opzionalmente una unità per reimmettere il gas nel



canale del reattore con il potenziale convettivo appropriato.

Questo sistema di deumidificazione è equilibrato in accordo con lo schema della Fig. 11. La portata dei flussi di gas varia da $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ fino a $50000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ e il punto di rugiada del gas posto in ricircolo va da -50°C a 0°C .

Nel secondo stadio del processo per la presenza del gas di riduzione idrogeno ad elevata temperatura e per il particolare modo di fare fluire la corrente di gas nel reattore si verifica il processo di riduzione qui di seguito descritto in maggior dettaglio.

Riassumendo quanto descritto sopra, la sequenza di riduzione del ferro mediante uso di idrogeno svolta nel processo dell'invenzione è la seguente:

migrazione dell'idrogeno alla superficie del prodotto;

assorbimento dell'idrogeno;

dissociazione dell'idrogeno;

diffusione atomica dell'idrogeno nel reticolo di FeO ;

dissociazione e reazione dell'ossido;

eliminazione dell'acqua all'interno dello strato di scaglia per diffusione nella fase gassosa;

eliminazione dell'acqua all'interfaccia tra gas e strato di scaglia; se le condizioni locali sono di equilibrio, l'acqua non può essere eliminata; all'equilibrio il rapporto tra H_2 e H_2O è di 2 a 1; una aggiunta di idrogeno in un campo di velocità tridimensionale è necessario per eliminare l'acqua;

ridisposizione degli atomi di ferro e creazione del legame metallico;



ridisposizione di ossigeno e ferro;

l'idrogeno disciolto reagisce con l'ossigeno;

diffusione del ferro e formazione di un nuovo reticolo;

rimozione dell'ossigeno interno;

ridisposizione del solo ferro;

formazione della nuova struttura a spugna di ferro o porosa con larghi spazi vuoti.

Le figure 13 e 14 mostrano il cambio di morfologia a livello microscopico che avviene alla superficie del prodotto che è sottoposto al processo dell'invenzione.

Un vantaggio che deriva direttamente dal processo di decapaggio dell'invenzione è che le modifiche della superficie del prodotto che avvengono in un tempo molto precoce del processo, dovute alla formazione della struttura macroscopicamente porosa, permette di accrescere la reattività del materiale indipendentemente dal sistema di riscaldamento usato nella fase iniziale del processo, sia esso costituito da bruciatori diretti, a tubi radianti, elettrico, a induzione, elettromagnetico, ecc. La condizione essenziale per garantire una elevata cinetica di reazione è l'estrazione corretta dell'acqua dallo strato da reagire. La rimozione di acqua dipende anche dalla struttura originaria della scaglia (sostanzialmente immutabile), dalla struttura a spugna di ferro, che si forma nelle fasi precoci del processo e dalla pressione parziale di acqua allo strato limite, controllato dai citati dispositivi di controllo termo fluidodinamico.

Nel seguito si descrive il terzo stadio del processo messo in atto dal



dispositivo secondo la presente invenzione.

Un aspetto molto interessante del processo di decapaggio a secco svolto nel dispositivo dell'invenzione è che esso permette una regolazione migliore tra il programma di raffreddamento del prodotto nel treno di laminazione e la natura della scaglia, soprattutto per l'operazione di trafilatura che si svolge a valle. La scelta di schema di raffreddamento è un compromesso tra la scaglia ottimale e i livelli di produzione del laminatoio.

Nel processo di raffreddamento dell'invenzione la reattività non è molto influenzata dalla natura dell'ossido presente, mentre lo è in maggior misura dalla geometria della superficie.

Il programma di raffreddamento del prodotto può essere scelto come una funzione della produttività desiderata, ma mantenendola vicina ad una microstruttura e spessore ottimali della scaglia, poiché quanto più il prodotto è mantenuto a lungo a temperatura elevata, tanto più spesso diventa la scaglia e quindi minore è la produttività.

Rispetto al processo realizzabile nel dispositivo dell'invenzione, i processi di decapaggio noti prevedono un programma di raffreddamento nel quale viene effettuato il raffreddamento molto rapido del prodotto per portarlo nell'intervallo di temperatura dove avviene la formazione del FeO . Questo produce uno strato quasi omogeneo che può essere rimosso facilmente con decapaggio con acido degli strati misti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Ne risulta un materiale che presenta caratteristiche di compromesso tra quelle necessarie ad una buona trafilatura e la natura della scaglia da rimuovere.



Una rappresentazione schematica del processo di decapaggio dell'invenzione, con la relazione tra le variabili di processo, è rappresentato dalla Fig. 21.

Le caratteristiche innovative del processo permettono di ottenere un tasso di reazione superiore a quello di stadi di reazione di processi di tipo noto.

Il raffreddamento del prodotto dopo la riduzione avviene per convezione forzata usando idrogeno come gas raffreddante. L'uso d'altri gas di tipo inerte (azoto, argon) può essere usata ma comporta inefficienze termiche/chimiche e complicazioni costruttive. L'uso dell'idrogeno riduce la lunghezza dell'impianto e porta la temperatura del materiale ridotto al di sotto della soglia di riossidazione (conosciuta anche come soglia di colorazione). Lo strato di ferro spugna viene facilmente rimosso in modo totale ed omogeneo mediante mezzi meccanici (spazzolatura, pallinatura, CO₂, ecc). La struttura superficiale del nastro dopo trattamento di riduzione e dopo spazzolatura è mostrata nella figura 22.

Il funzionamento del decapaggio a secco consiste nel rimuovere l'ossigeno dalla scaglia di ferro e nel lasciare uno strato di "spugna di ferro" che viene rimosso dalla superficie mediante un'azione meccanica (spazzolatura, pallinatura, CO₂, ecc). L'operazione di spazzolatura in questo caso non è una operazione di decapaggio vera e propria poiché viene rimosso solo ferro, essendo già stato eliminato in precedenza l'ossido.

Nella Fig. 6 è mostrato in forma grafica il processo dell'invenzione in cui sono evidenziate le tre fasi principali eseguite in successione: l'arrivo del



gas in contatto intimo con la superficie da ridurre, la reazione di riduzione e l'evacuazione dei prodotti di reazione (acqua) per liberarne altri siti per la riduzione;

Nelle Figg. 7 e 8 sono mostrati i risultati di prove di riduzione in un ambiente inizialmente sotto vuoto con riscaldamento imposto del campione. Quando viene iniettato l'idrogeno, la reazione viene evidenziata dal calo della temperatura (reazione endotermica). Una tale prova dimostra che la reazione di riduzione è praticamente istantanea e sono le fasi di alimentazione dei reagenti e di evacuazione dell'acqua quelle da ottimizzare mediante controllo dello strato limite e creando zone alternate di pressione e di suzione. La Fig. 9 mostra l'evoluzione perfettamente omogenea e compiuta della reazione di riduzione mostrata nelle Figg. 7 e 8.

Essendo il processo la sommatoria di una serie di sottoprocessi in serie, la cinetica globale sarà quella del processo più lento. Queste prove mostrano che la reazione chimica è quasi istantanea e che qualunque incremento della cinetica avviene esclusivamente dalla accurata gestione termofluidodinamica.

Il processo si addice particolarmente al decapaggio di prodotti metallici provenienti direttamente dal laminatoio o a prodotti già avvolti in bobine, svolti dalla bobina e riscaldati. Il processo infatti non modifica nessuna delle proprietà del materiale laminato. Non avviene nessuna trasformazione di fase poiché il materiale non supera nessuna linea di trasformazione. Il processo è ottimizzato per ottenere reattività a partire dalla temperatura la più bassa e il prima possibile oltre che per ridurre la



lunghezza dell'impianto e la durata del processo. Oltre che in assenza di acidi il processo si svolge in assenza di reagenti condensati, che ne rallenterebbero la velocità di reazione.

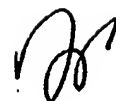
Il processo viene svolto in un solo passaggio del prodotto nell'impianto di decapaggio, con una velocità che può variare da 10 a 100 m/min e con permanenza nella zona di reazione da un minimo di 20 sec. ad un massimo di 90sec.

Esso si adatta facilmente ad ogni tipologia di scaglia e ad ogni tipo di fase e distribuzione di spessore sul prodotto. E' impiegabile anche con scaglia di spessore variabile lungo il prodotto.

Una realizzazione preferita dell'impianto di decapaggio prevede il dimensionamento del dispositivo di trattamento tale da potere trattare da un minimo di 50.000t/anno fino ad un massimo di 1.000.000t/anno di prodotti metallici.

RIVENDICAZIONI

1. Dispositivo di decapaggio a secco per la rimozione della scaglia dalla superficie di un prodotto metallico comprendente almeno una zona di riscaldamento di detto prodotto metallico, almeno una zona di riduzione per lo svolgimento della reazione tra un gas riducente di ossidi metallici con almeno detta scaglia, almeno una zona di raffreddamento di detto prodotto metallico, mezzi di riscaldamento di detto prodotto metallico, mezzi di riscaldamento di detto gas riducente, mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito, mezzi di rimozione dei prodotti della reazione rimasti sulla superficie del prodotto metallico trattato, mezzi di raffreddamento di detto prodotto metallico caratterizzato dal fatto che sono previsti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite prodotto dal flusso di detto gas riducente sulla superficie di detto prodotto metallico atti a generare oscillazioni di pressione di andamento regolare con zone di sovrappressione e zone di depressione, essendo dette zone di sovrappressione associate a una fase mandata di detto gas riducente riscaldato verso la superficie di detto prodotto metallico ed essendo dette zone di depressione associate a una fase di aspirazione di detto gas riducente a valle di detta mandata, detta fase di mandata e detta fase di aspirazione avvenendo in successione ciclica lungo la superficie di detto prodotto metallico.
2. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui in dette zone di sovrappressione la pressione è variabile tra +10 e +50 Pa e in cui in



dette zone di depressione la pressione è variabile tra -2 e -15 Pa.

3. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite comprendono una serie di tubi di Venturi successivi coassiali distanziati tra loro di un passo compreso preferibilmente tra 10 mm e 1500 mm e aventi il proprio asse disposto lungo la direzione di convogliamento di detto prodotto metallico.
4. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite comprendono una serie di coppie di tubi, ciascuna coppia di tubi essendo composta da un tubo di riscaldamento e da un tubo Venturi disposto a valle del tubo di riscaldamento, i tubi della coppia aventi assi ortogonali alla superficie di detto prodotto metallico distanziati tra loro di un passo compreso preferibilmente tra 10 mm e 1500 mm.
5. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite sono posti a una distanza dalla superficie di detto prodotto metallico compresa vantaggiosamente tra 2 mm e 500mm.
6. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono un dispositivo a microonde.
7. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono un flusso convettivo riscaldante del gas riducente precedentemente riscaldato a una temperatura compresa tra 300°C e 1100°C .



A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, cursive letters.

8. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono elementi riscaldanti ad induzione con o senza modulazione di frequenza.
9. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono bruciatori ad aria o ad ossigeno a fiamma libera o schermata.
10. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono tubi radianti a gas o elettrici.
11. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono elementi di riscaldamento a radiazione amplificata.
12. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico comprendono un dispositivo a microonde e/o un flusso convettivo riscaldante del gas riducente precedentemente riscaldato a una temperatura compresa tra 300 °C e 1100 °C e/o elementi riscaldanti ad induzione e/o bruciatori ad aria o ad ossigeno a fiamma libera o schermata e/o tubi radianti a gas o elettrici e/o elementi di riscaldamento a radiazione amplificata.
13. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di riscaldamento del gas riducente comprendono almeno un condotto di materiale refrattario caldo nel quale passa il gas riducente o almeno una parete metallica riscaldata elettricamente o a fiamma che viene lambita da detto gas riducente.
14. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di



raffreddamento del prodotto metallico comprendono sistemi a convezione forzata di gas inerte o riducente.

15. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di rimozione dei prodotti di reazione dal gas riducente che ha reagito comprendono almeno un impianto criogenico e/o ad assorbimento e/o meccanico.

16. Dispositivo secondo la rivendicazione 1 in cui detti mezzi di rimozione dei prodotti di reazione rimasti sulla superficie del prodotto metallico trattato sono previsti a valle di detta zona di raffreddamento e comprendono vantaggiosamente una spazzolatura meccanica.

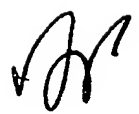
17. Dispositivo secondo una o più delle rivendicazioni precedenti in cui dette zone di riscaldamento, di riduzione e di raffreddamento sono comprese in una sola camera nella quale sono disposti detti mezzi di riscaldamento del prodotto metallico, detti mezzi di riscaldamento del gas riducente, detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, detti mezzi di raffreddamento del prodotto metallico.

18. Processo di decapaggio a secco per la rimozione della scaglia presente sulla superficie di un prodotto metallico, svolto mediante il dispositivo di decapaggio secondo una delle rivendicazioni precedenti, comprendente gli stadi seguenti:

- a) prevedere l'utilizzo di un gas riducente di ossidi metallici,
- b) prevedere almeno una zona di riscaldamento del prodotto metallico,
- c) prevedere almeno una zona di riduzione per lo svolgimento della reazione tra detto gas riducente con almeno detta scaglia,
- d) prevedere almeno una zona di raffreddamento del prodotto metallico,



- e) prevedere mezzi di riscaldamento di detto prodotto metallico,
- f) prevedere mezzi di riscaldamento di detto gas riducente,
- g) prevedere mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito con la scaglia,
- h) prevedere mezzi di rimozione dei prodotti della reazione dalla superficie del prodotto metallico trattato,
- i) riscaldare, mediante i rispettivi mezzi, il prodotto metallico ad una prima temperatura superiore a quella ambiente, senza ridurre la superficie specifica del materiale da trattare e non creare ossidazioni,
- j) riscaldare, mediante i rispettivi mezzi, il gas riducente a una seconda temperatura superiore a quella ambiente,
- k) mantenere il prodotto metallico in detta zona di riduzione per un tempo predeterminato,
- l) raffreddare detto prodotto metallico a una determinata temperatura, caratterizzato dal fatto che
- m) prevede mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite prodotto dal flusso di gas riducente sulla superficie del prodotto metallico, detti mezzi consentendo una distribuzione organizzata e una omogenea concentrazione di detto gas riducente rispetto alla quantità di scaglia presente su detta superficie e consentendo l'evacuazione dei prodotti della reazione da detto gas riducente,
- n) prevedere, mediante detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, un flusso di mandata di detto gas riducente, precedentemente riscaldato, verso la superficie di detto prodotto metallico con una determinata quantità di moto sufficiente a farlo



penetrare in tutte le porosità di detta scaglia, detto flusso di mandata essendo associato a una corrispondente zona di sovrappressione sulla superficie di detto prodotto metallico,

o) prevedere un determinato tempo di reazione sufficiente a rimuovere completamente l'ossigeno da detta scaglia,

p) prevedere, mediante detti mezzi di gestione della fluidodinamica dello strato limite, un flusso di aspirazione di detto gas riducente, che ha reagito in accordo con lo stadio o), a valle di detto flusso di mandata, detto flusso di aspirazione essendo associato a una corrispondente zona di depressione sulla superficie di detto prodotto metallico,

q) prevedere che gli stadi n) ed p) si svolgano ciclicamente in successione regolare lungo la superficie di detto prodotto metallico,

r) prevedere, mediante i mezzi previsti nello stadio g), la rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito con la scaglia,

19. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui è prevista, mediante i mezzi previsti nello stadio h), la rimozione dei prodotti della reazione rimasti sulla superficie del prodotto metallico trattato.

20. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui, in accordo con lo stadio n), è prodotta una concentrazione di gas riducente rispetto alla scaglia compresa tra $4 \text{ Nm}^3/(\text{min kg}_{\text{scaglia}})$ e $100 \text{ Nm}^3/(\text{min kg}_{\text{scaglia}})$.

21. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui in dette zone di sovrappressione la pressione è variabile tra +10 e +50 Pa

22. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui in dette zone di depressione la pressione è variabile tra -2 e -15 Pa,

23. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui il gas riducente è



utilizzato puro o in combinazione con altri gas inerti e/o riducenti.

24. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui il gas riducente è idrogeno e i gas inerti sono preferibilmente azoto e/o elio e/o argon.

25. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui, in accordo con lo stadio p), la concentrazione di vapore d'acqua viene mantenuta in ogni punto inferiore al 5% in volume.

26. Processo secondo le rivendicazioni 18 in cui il gas riducente viene riscaldato a una temperatura compresa preferibilmente tra 300°C e 1100°C.

27. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui il riscaldamento del prodotto metallico è realizzato per irradiazione a microonde e/o mediante un flusso convettivo riscaldante di gas riducente e/o per induzione e/o mediante fiamma e/o per irraggiamento.

28. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui il riscaldamento del gas riducente è realizzato mediante contatto con materiali refrattari e/o parete metallica riscaldati.

29. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui la gestione fluidodinamica dello strato limite avviene mediante previsione di una serie di tubi di Venturi successivi coassiali distanziati tra loro di un passo compreso tra 10 mm e 1500 mm e aventi il proprio asse disposto lungo la direzione di convogliamento del prodotto metallico.

30. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui la gestione fluidodinamica dello strato limite avviene mediante previsione di una serie di coppie di tubi, ciascuna coppia di tubi essendo composta da un tubo di riscaldamento e da un tubo Venturi disposto a valle del



tubo di riscaldamento, i tubi della coppia aventi assi ortogonali alla superficie del prodotto metallico distanziati tra loro di un passo compreso tra 10 mm e 1500 mm.

31. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui la rimozione dei prodotti della reazione dal gas riducente che ha reagito avviene per effetto criogenico e/o ad assorbimento e/o meccanico.
32. Processo secondo la rivendicazione 18 in cui il raffreddamento di detto prodotto metallico avviene per convezione forzata di gas inerte.
33. Processo secondo la rivendicazione 18 e 30 in cui è previsto lo stadio di reimmissione nel ciclo del gas riducente ripulito dai prodotti della reazione.
34. Processo secondo la rivendicazione 19 in cui i prodotti della reazione presenti sulla superficie di detto prodotto metallico sono rimossi tramite spazzolatura.

(BCQ/pd/lm)

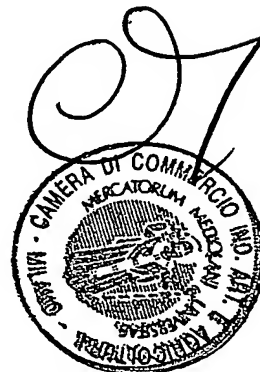
Milano, lì 15 Novembre 2002.

p. DANIELI & C. OFFICINE MECCANICHE S.p.A.

il Mandatario

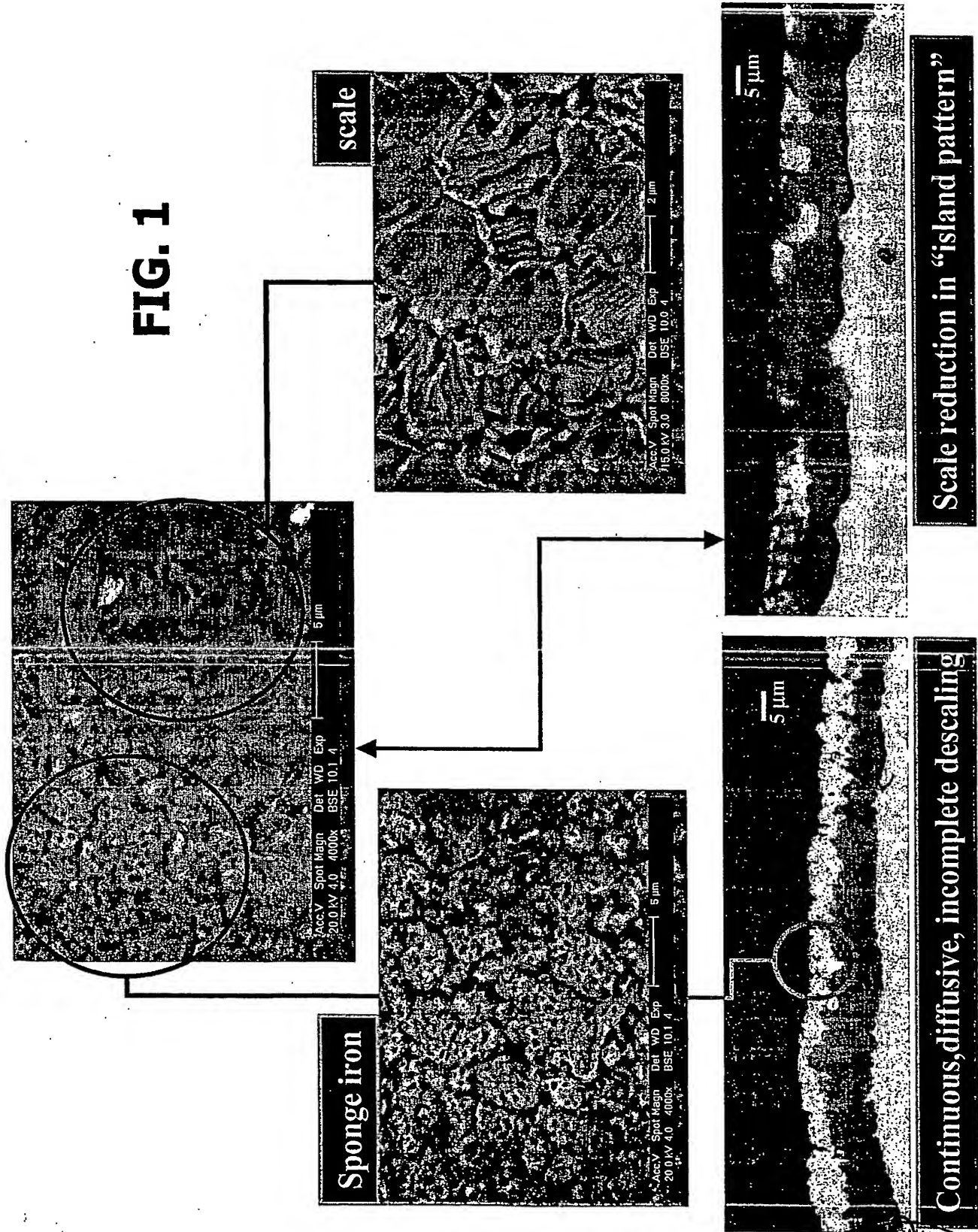
Dr. Diego Pallini

NOTARBARTOLO & GERVASI S.p.A.



[Handwritten signature]

FIG. 1



MI 2002A 002424



[Handwritten signature]

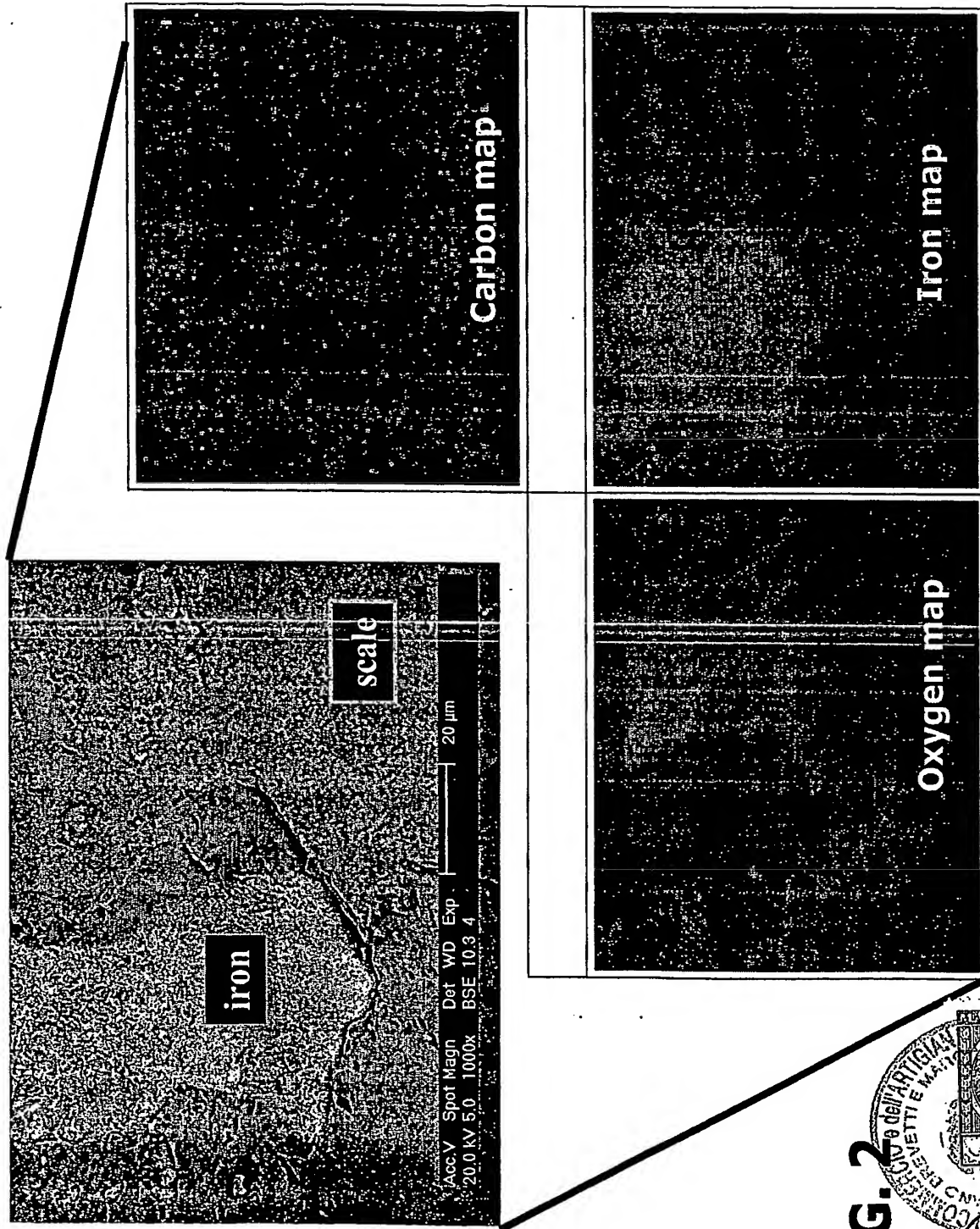
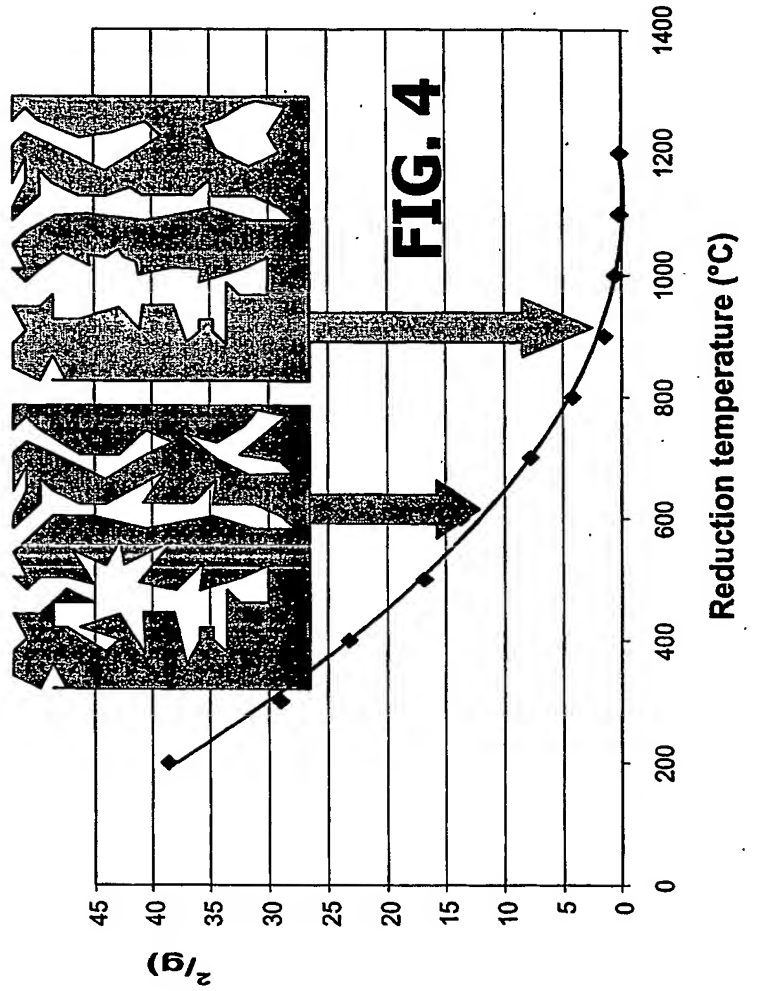
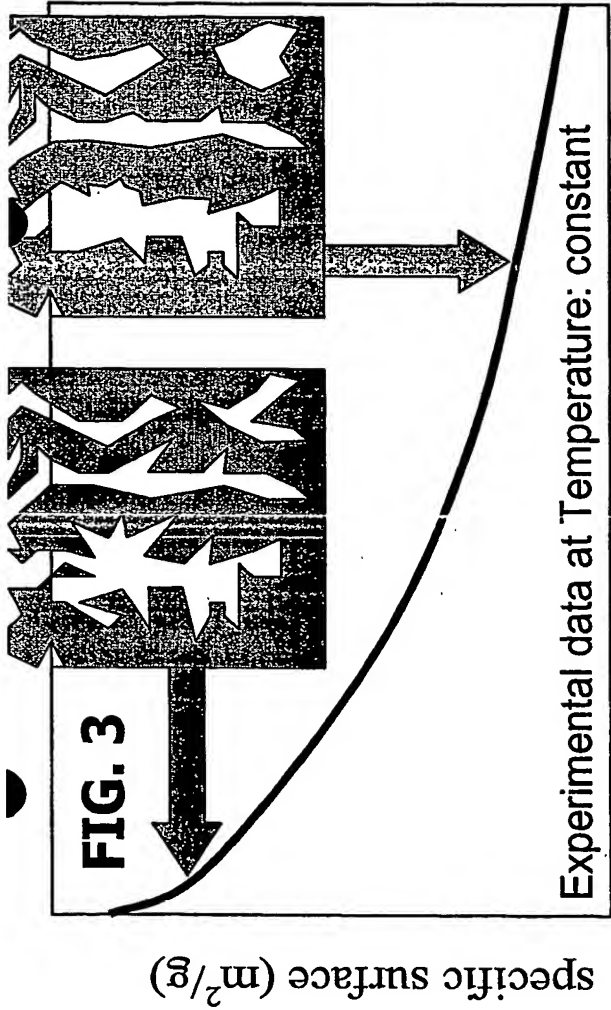


FIG. 2

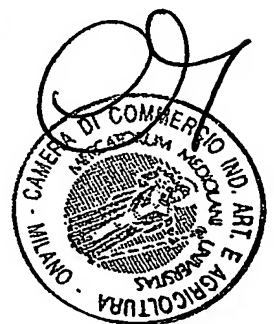
MI 2002 A 0 0 2 4 2 4



[Handwritten signature]



MI 2002A 002424



	Density kg/m^3
FeO	5 747
Fe_2O_3	5 275
Fe_3O_4	5 200

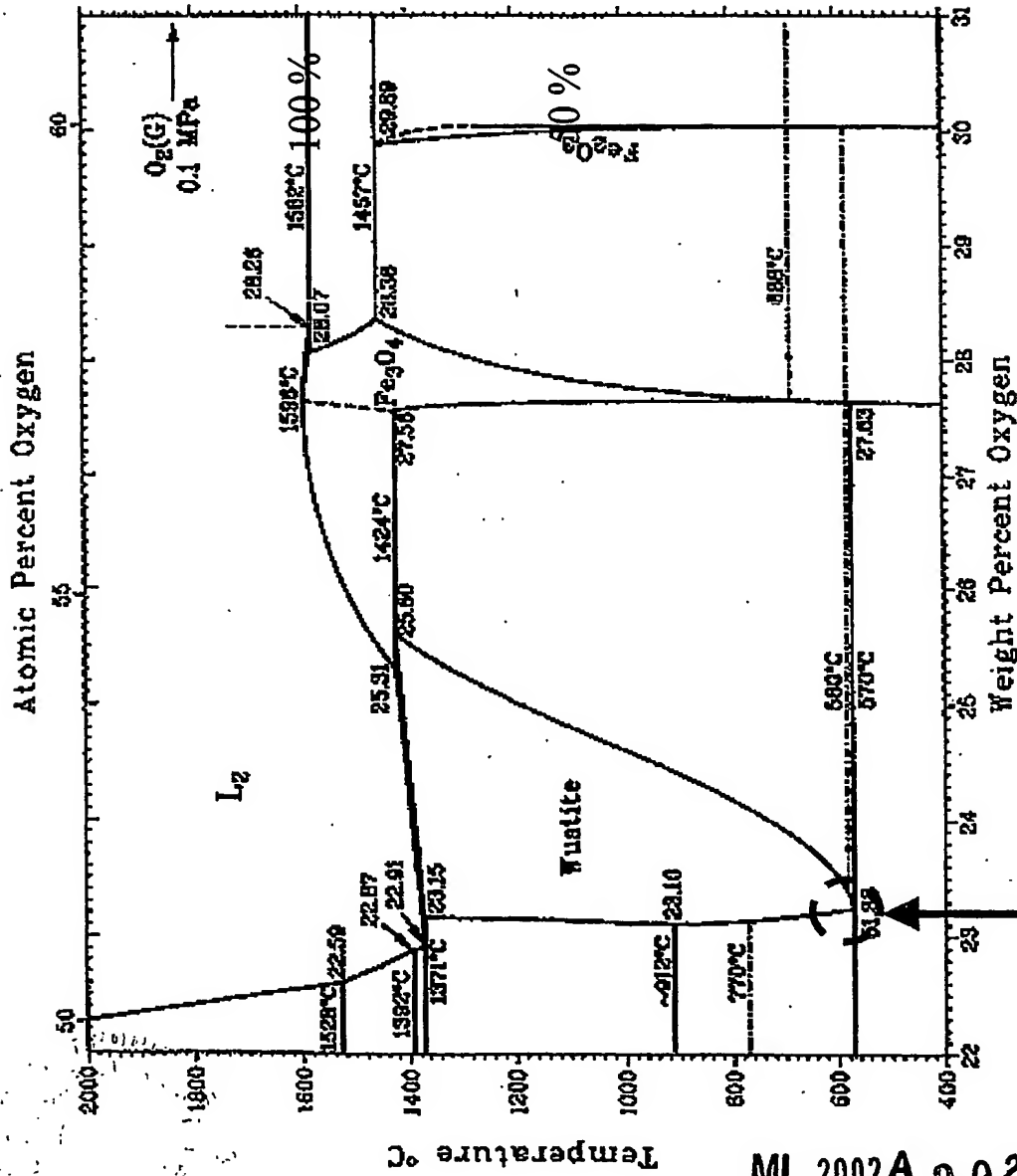
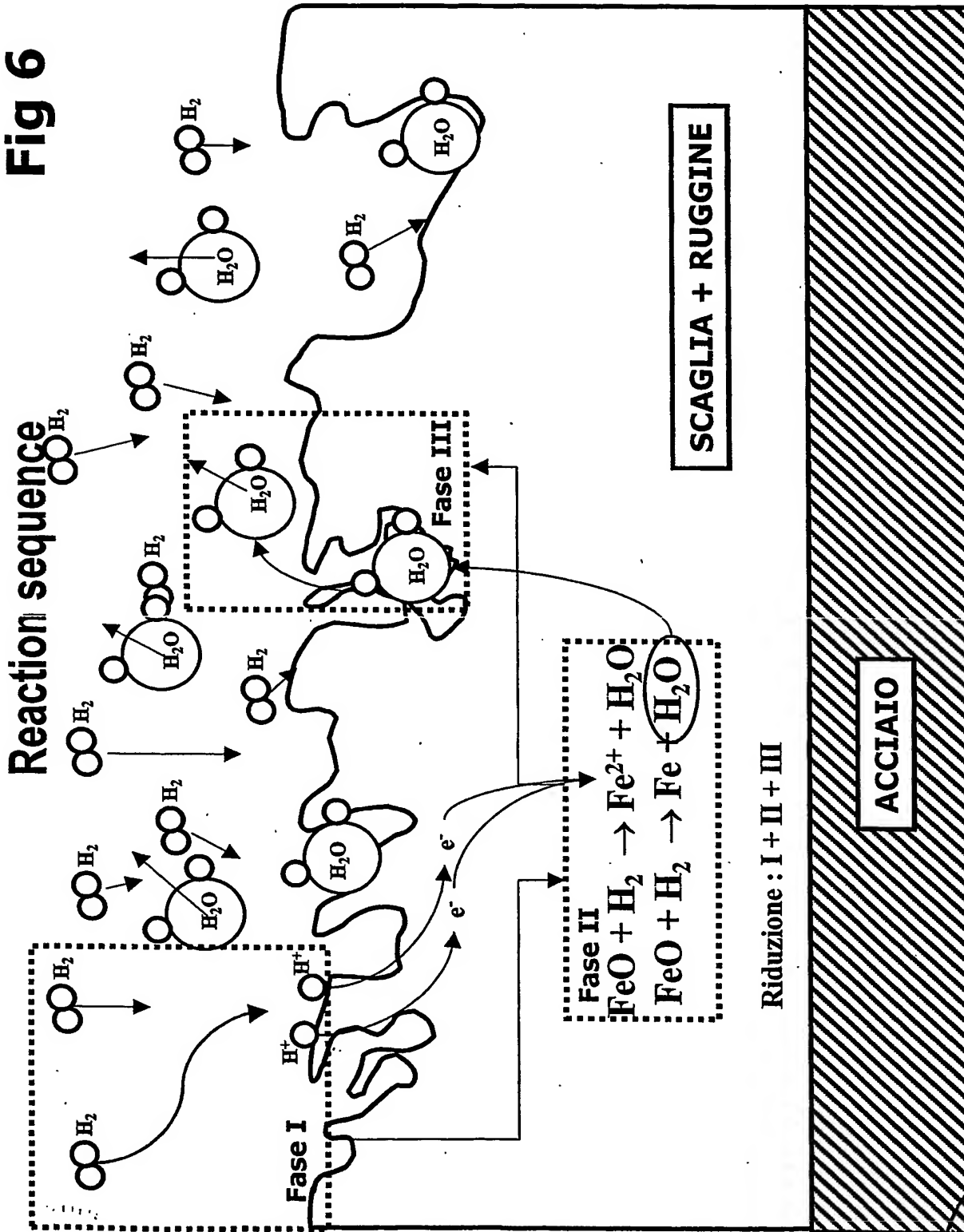


FIG. 5

$$\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$$


Minini

Fig 6



MI 2002A 0 02 4 24



[Handwritten signature]

Fig 7

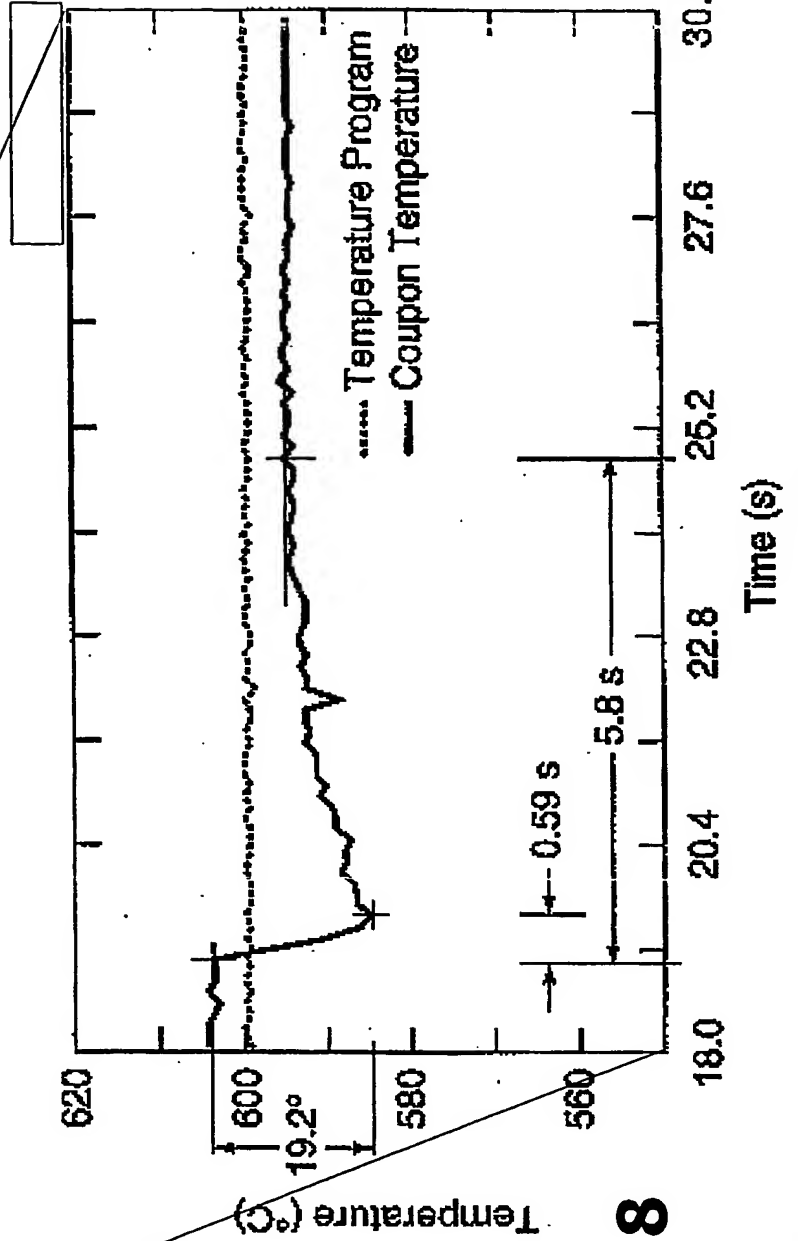
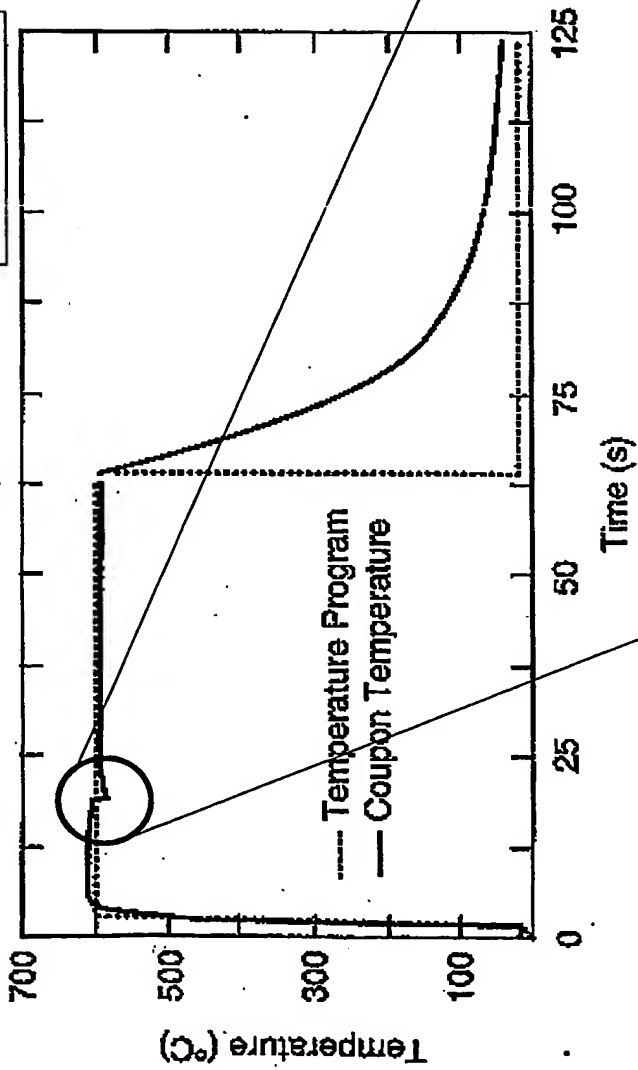
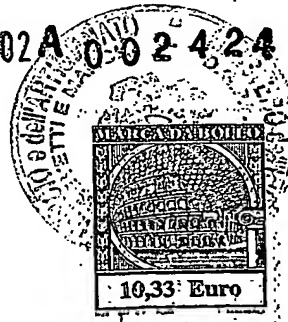
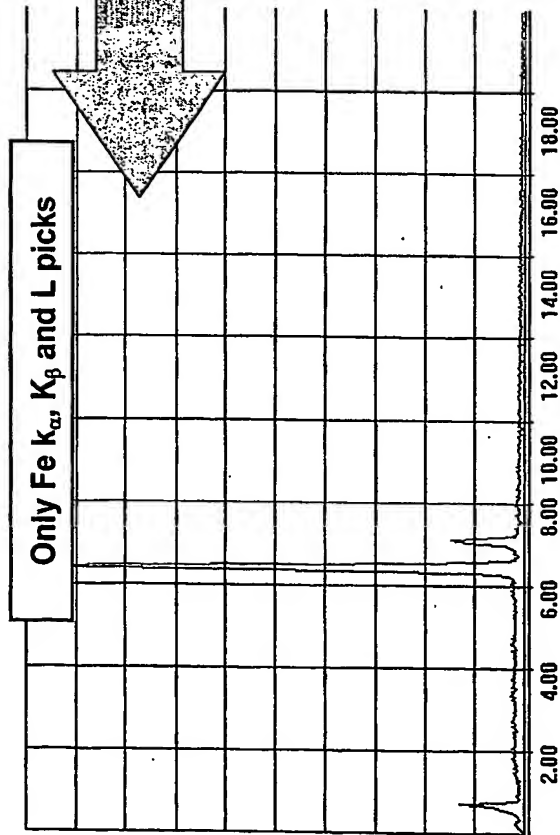


Fig 8

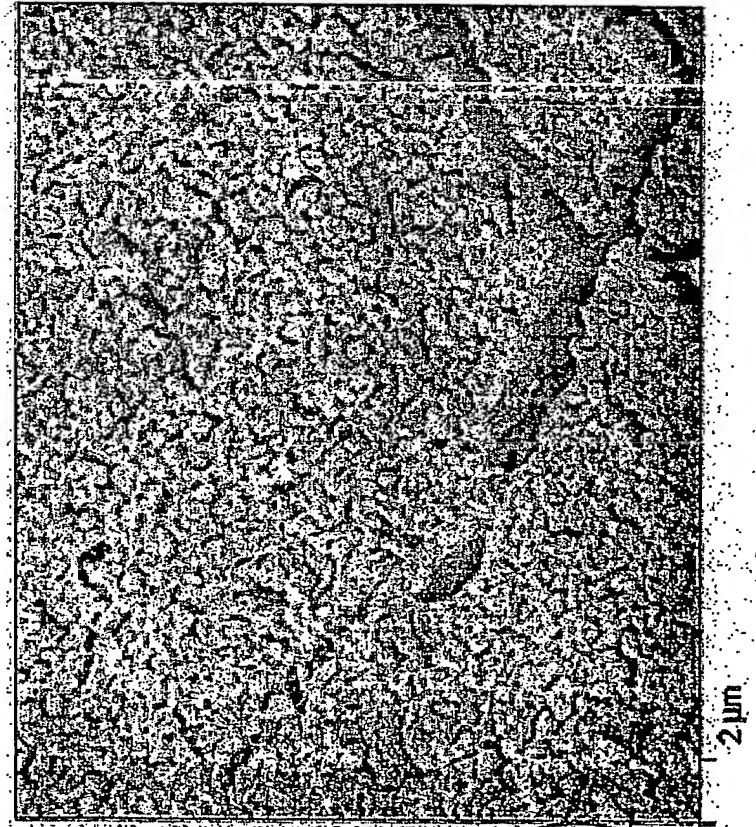
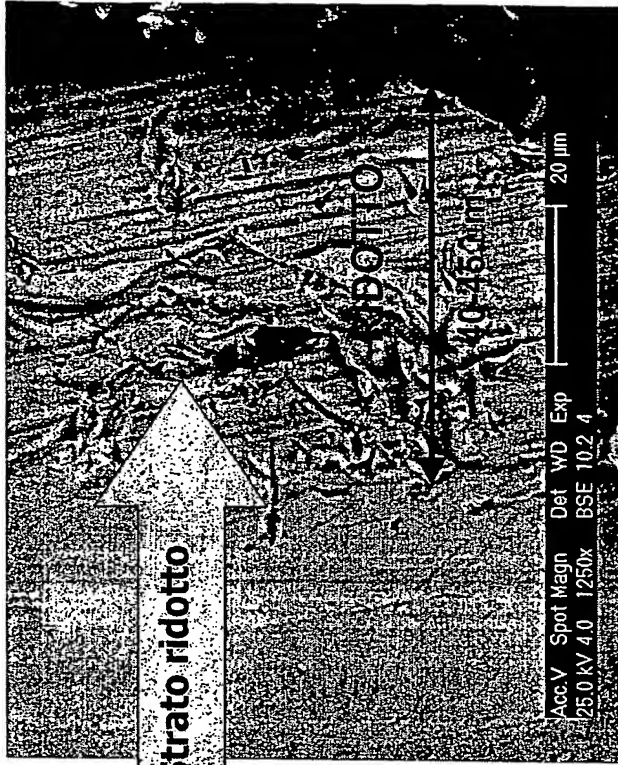
MI 2002 A 0-02424



Label A:



Strato ridotto

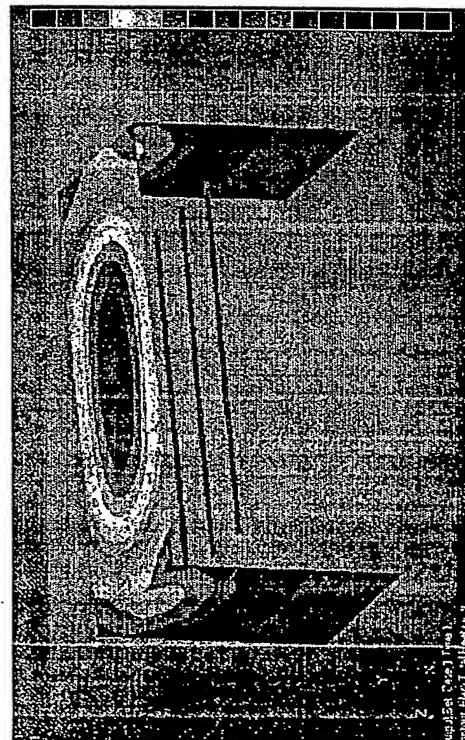
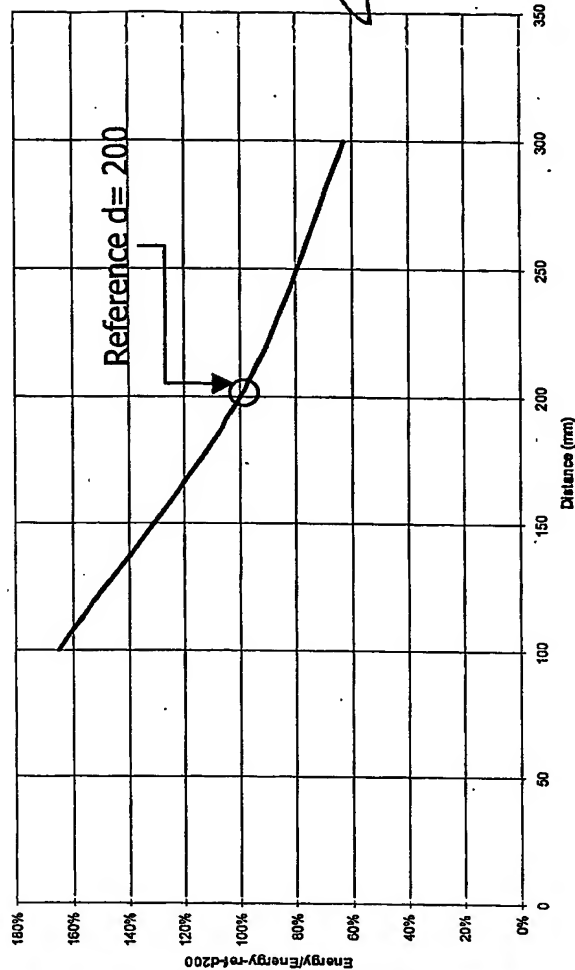
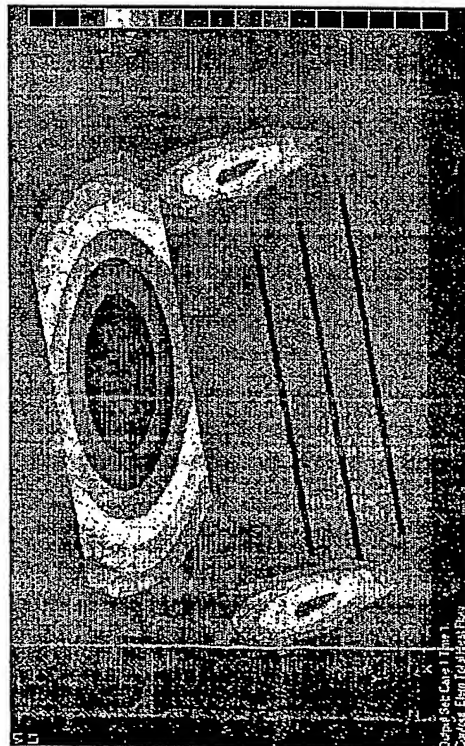
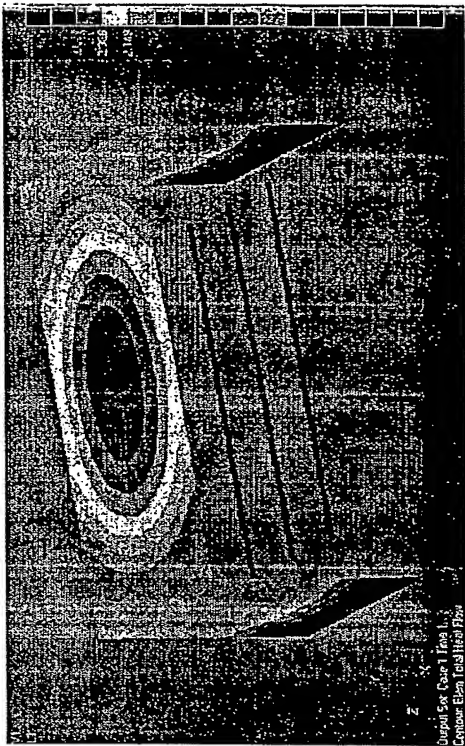


MI 2002A 0 02 4 24



Fig. 9

FIG. 10



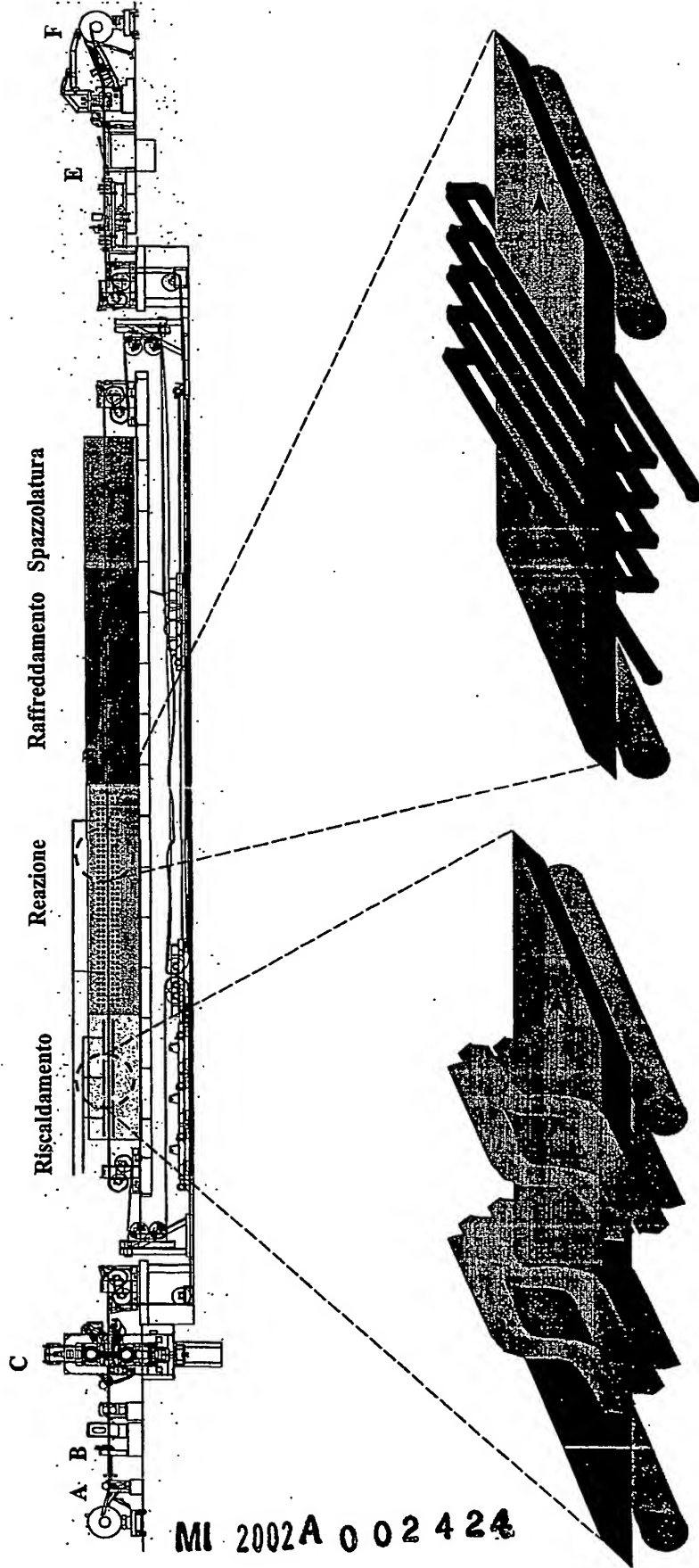
MI 2002A 0 0 2 4 24

NOTAR BARTOLO & GERVASI S.p.A.



Minini

FIG. 11



Riscaldamento a induzione a
media frequenza con spire
ad ampiezza variabile

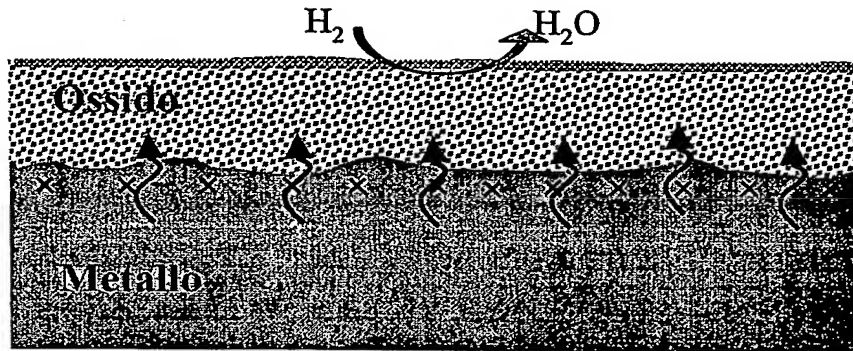
Riduzione della scaglia
riscaldata con solenoidi ad
alta frequenza

MI 2002A 0 02 424

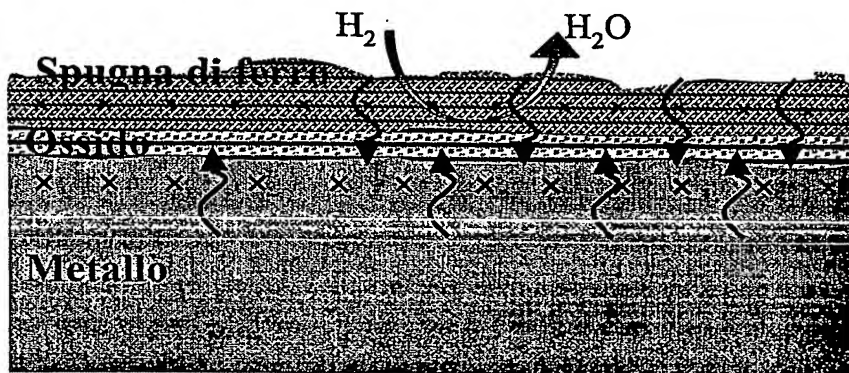


[Handwritten signature]

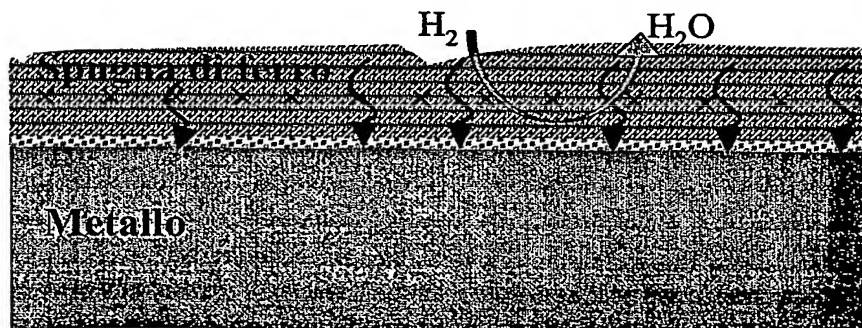
Fig. 12



I STEP: riduzione dello strato più esterno di ossido con riscaldamento dal metallo



II STEP: riduzione dell'ossido con riscaldamento dal metallo e dalla spugna di ferro



III STEP: riduzione finale dell'ossido con riscaldamento dalla spugna di ferro

~ Flusso termico
x x Linee di corrente



MI 2002A 0 02 424



[Handwritten signature]

Acid free pickling - atomic model

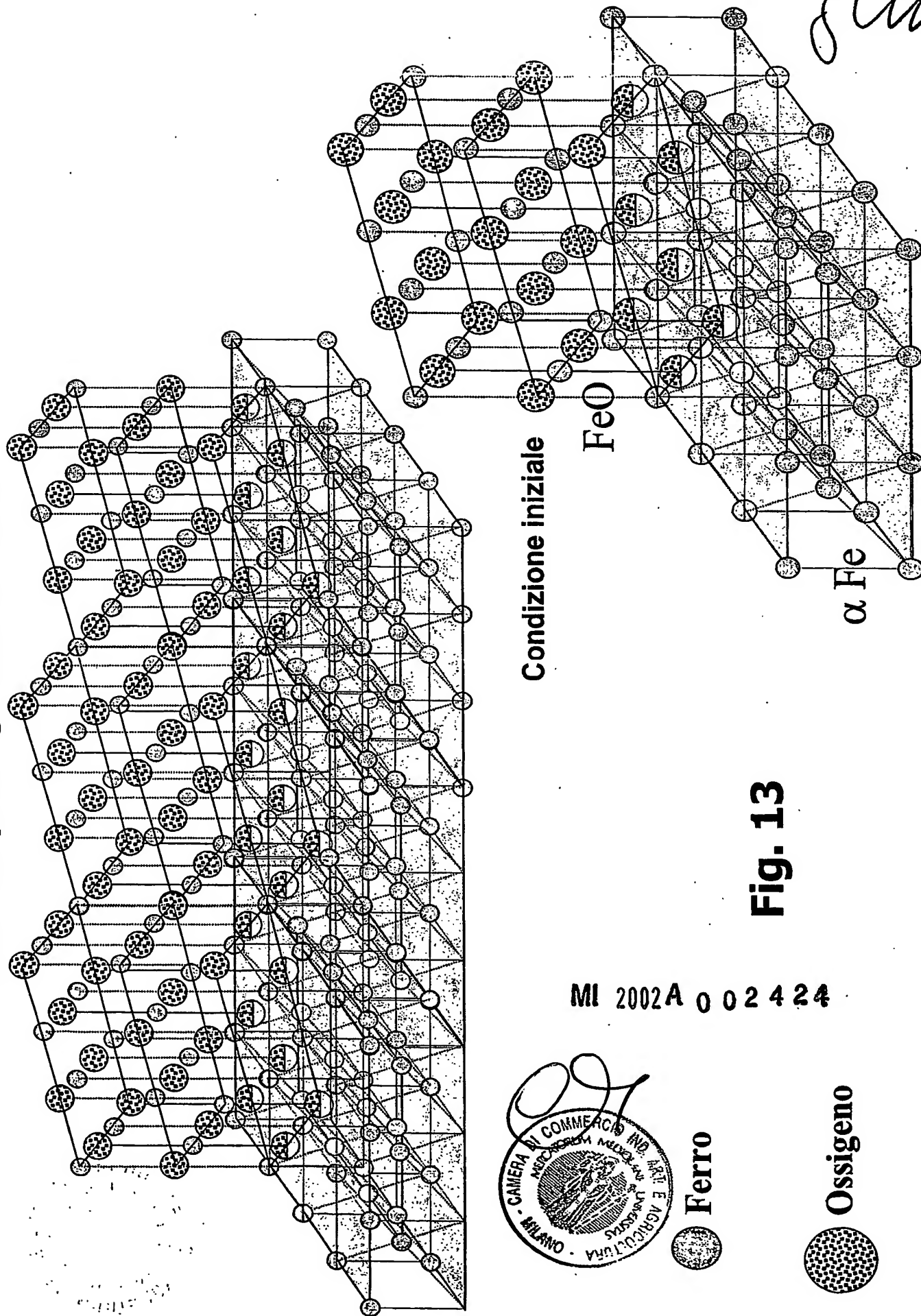
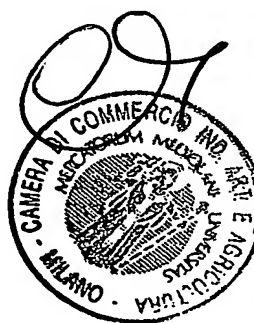


Fig. 13

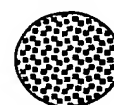
MI 2002A 0 0 2 4 2 4



Ferro



Ossigeno



glini

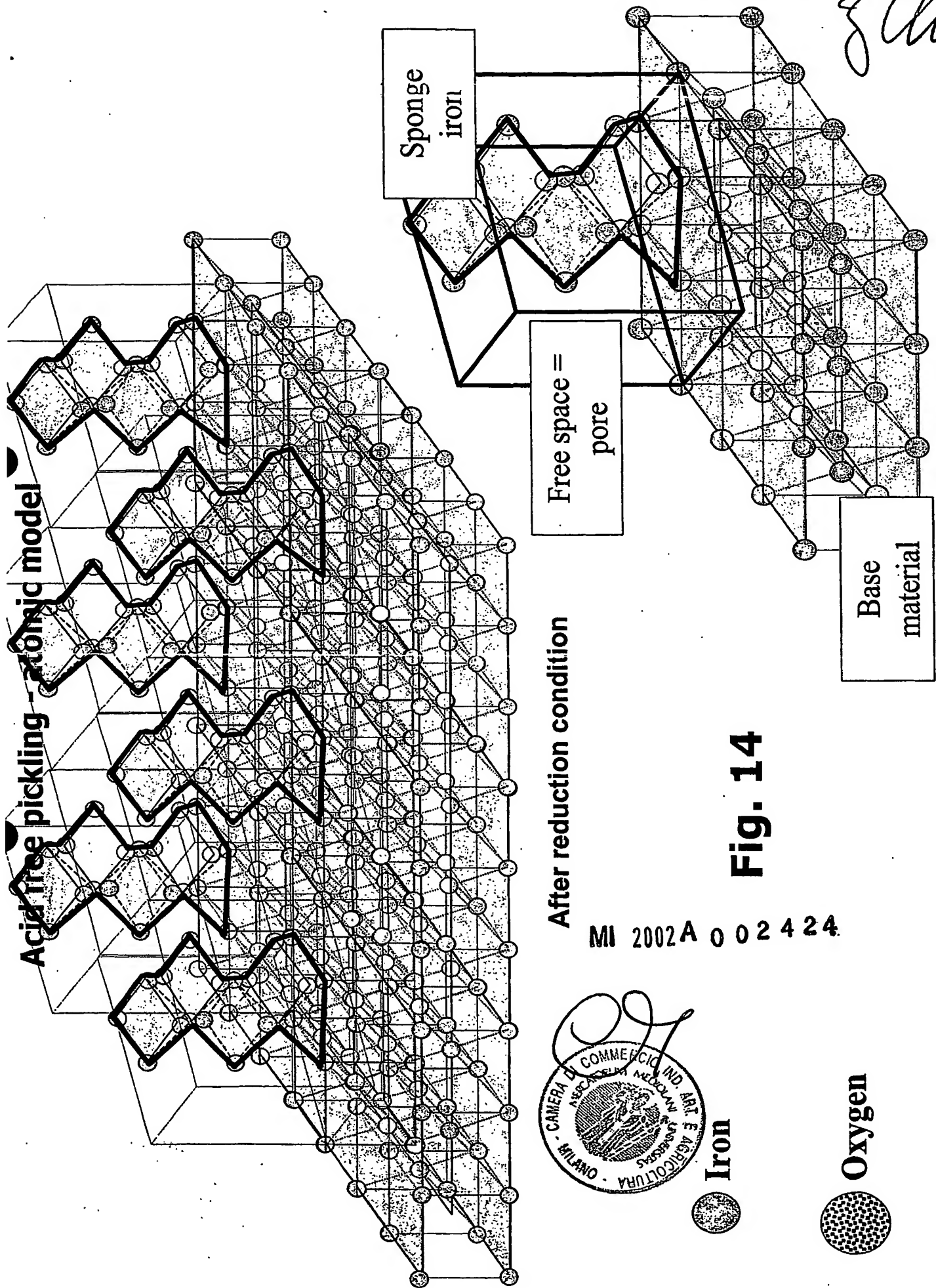
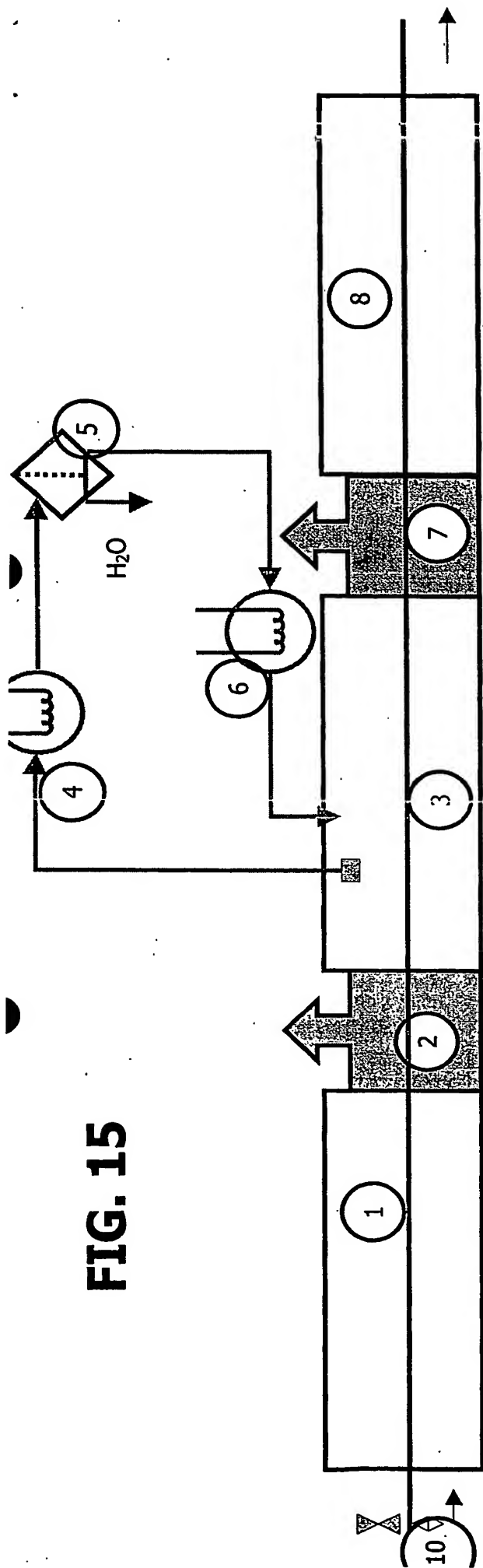
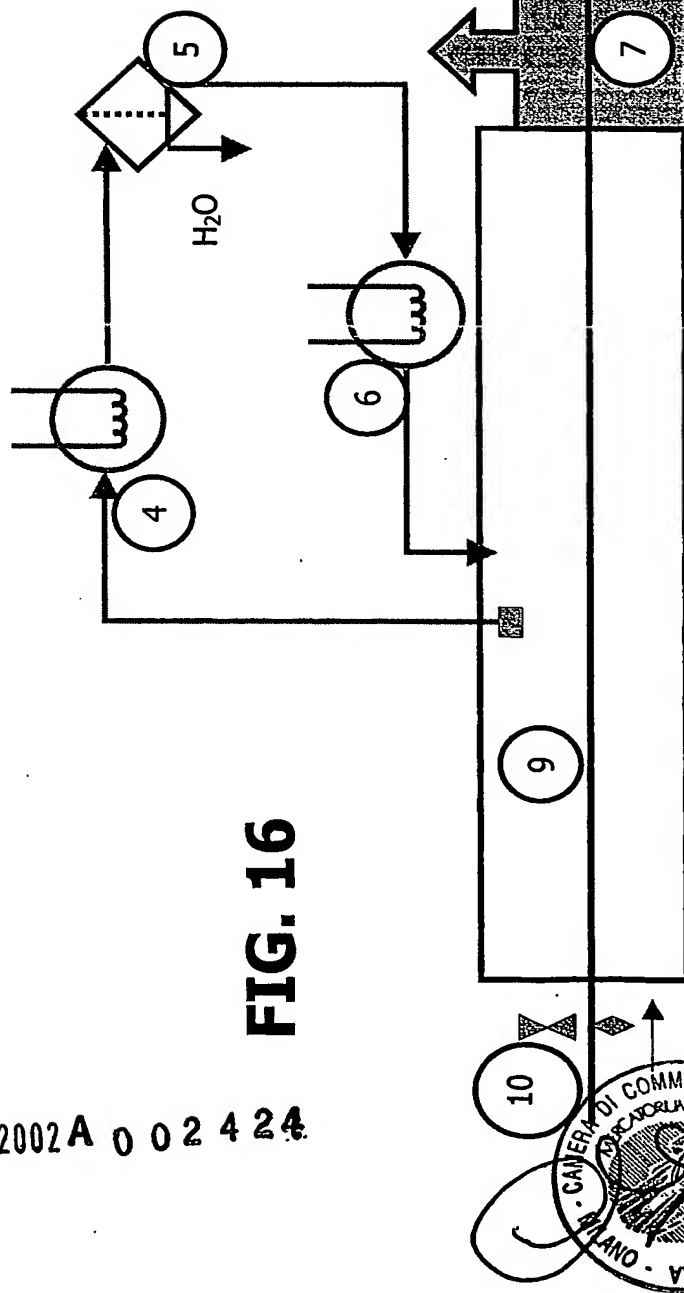


FIG. 15

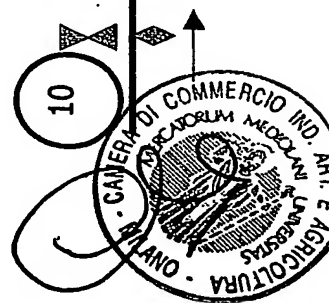


MI 2002A 0 0 2 4 24

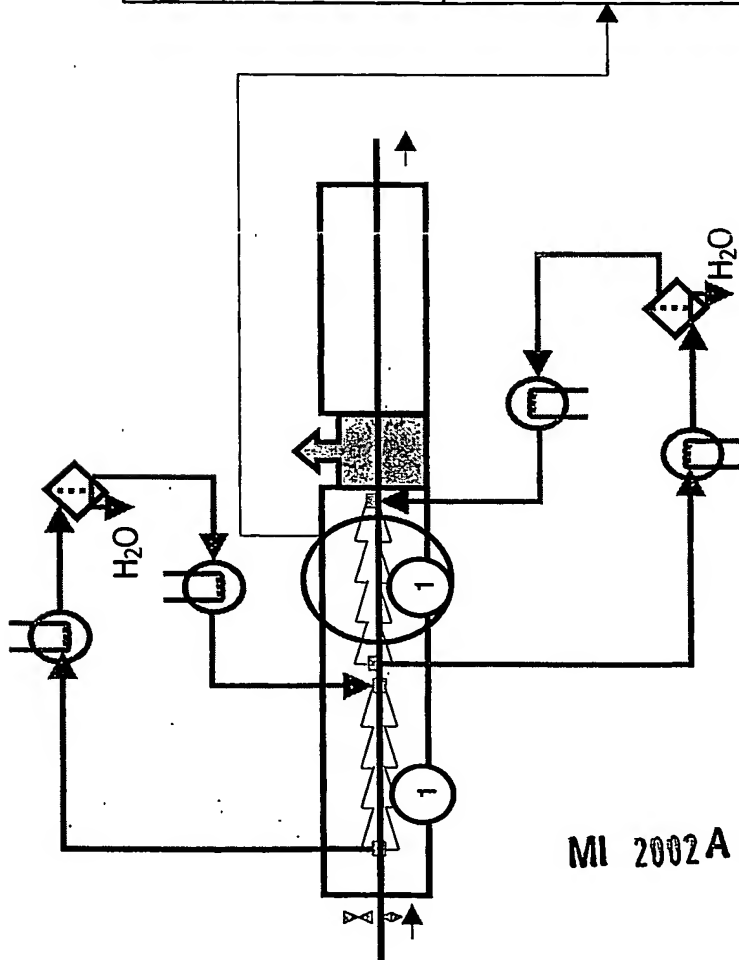
FIG. 16



NOTA BARTOLO & GERVASI S.p.A.

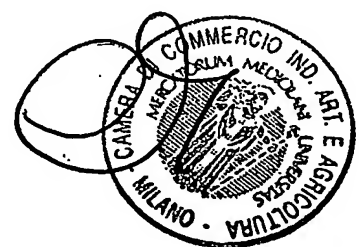
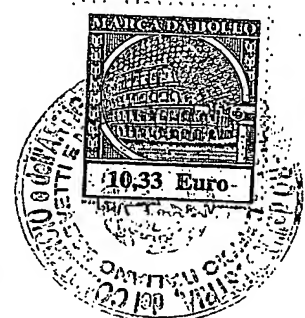
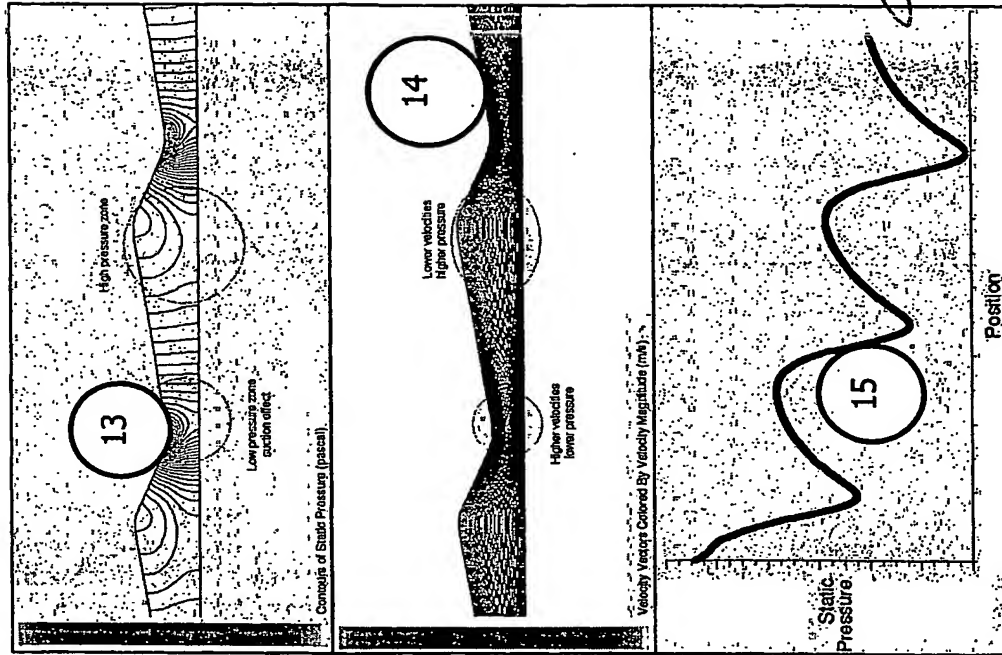


[Handwritten signature]

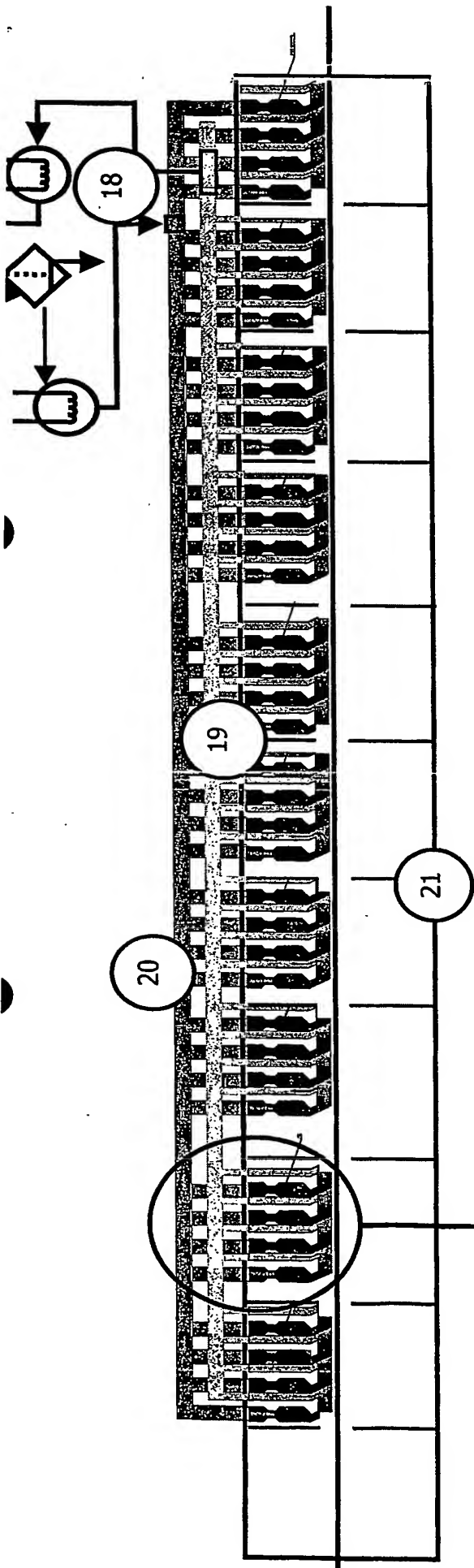


MI 2002A 0 0 2 4 2 4

FIG. 17



[Signature]



Convection as a main heat transfer mechanisms

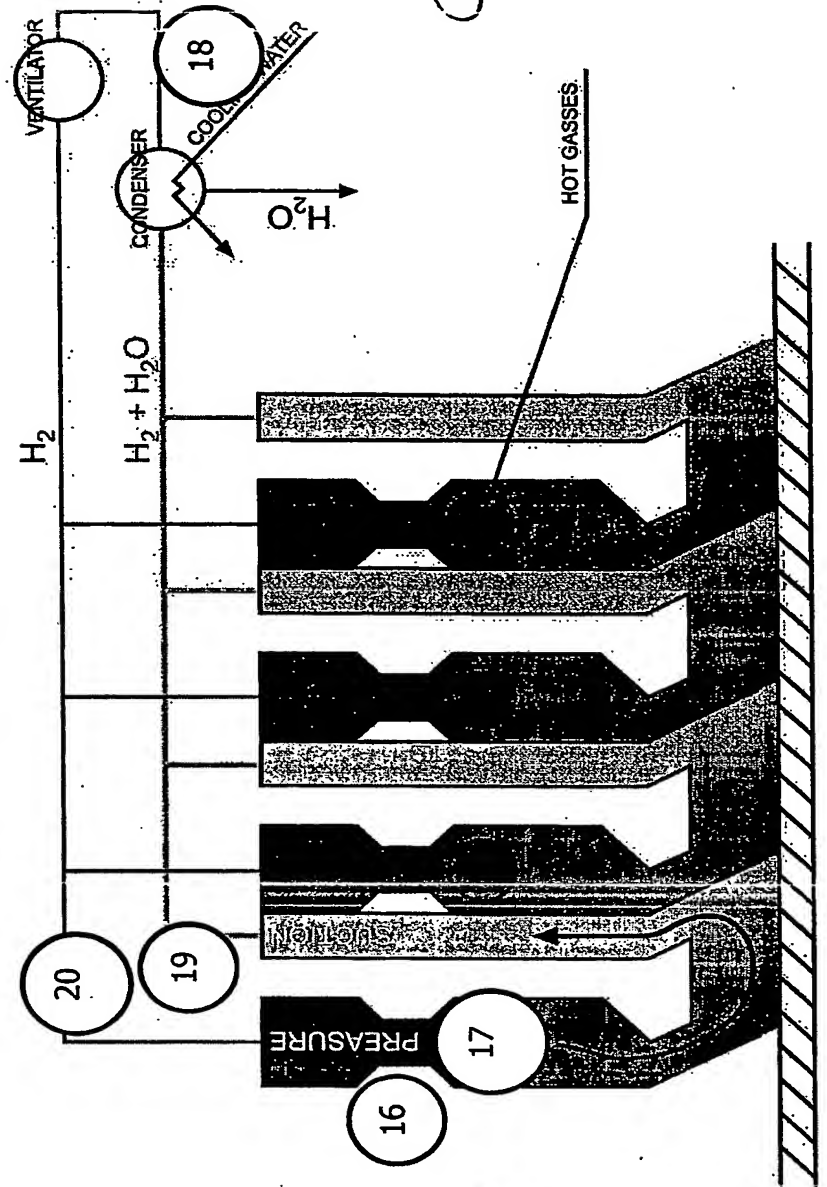
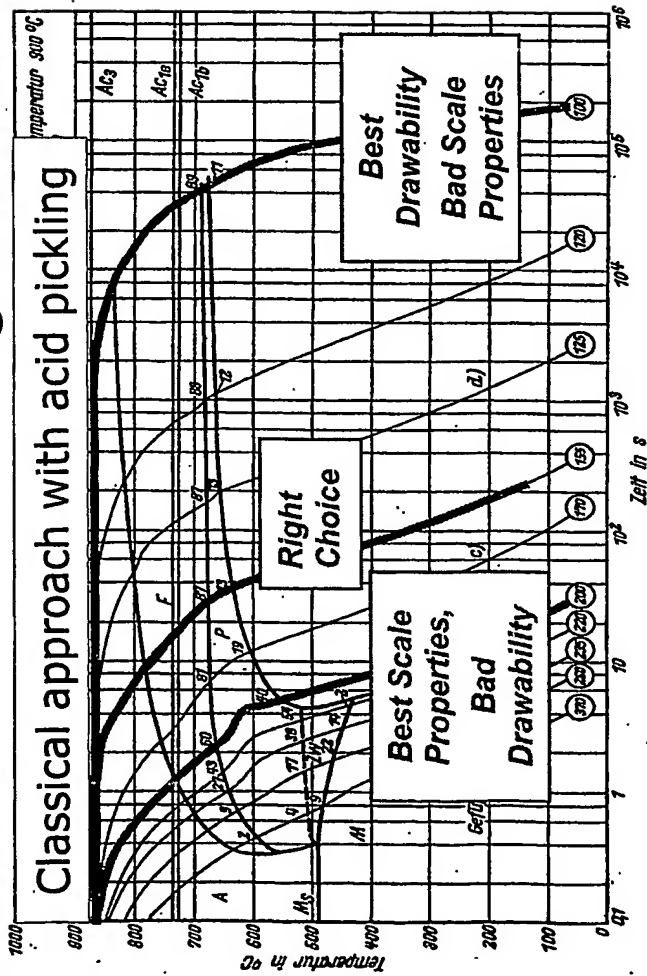


FIG. 18

MI 2002A 0 02424





Chemische Zusammen- setzung in %		C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Cu	Ni	—
		0,15	0,22	0,41	0,021	0,024	<0,005	0,05	0,15	0,005	0,08

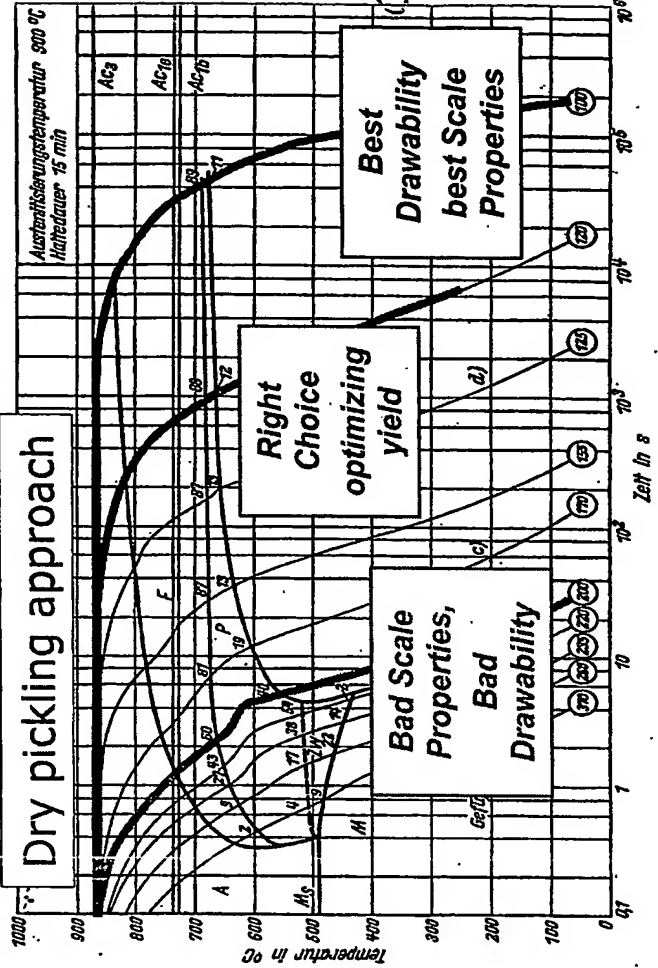
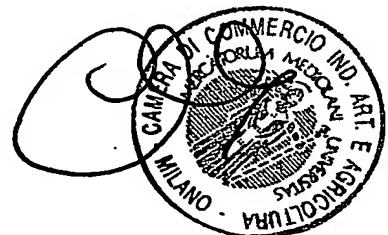
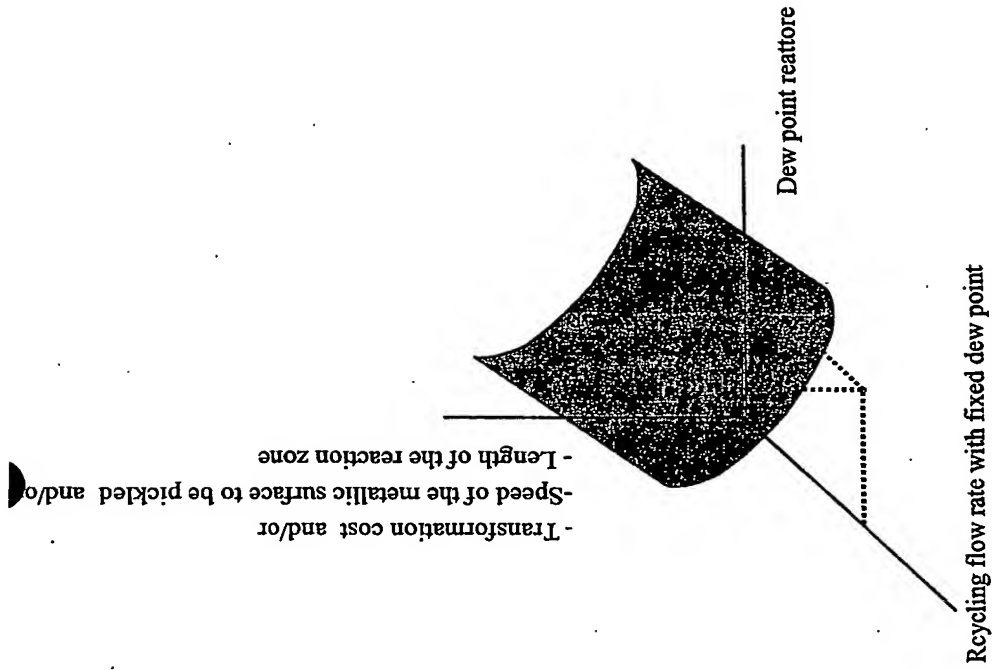


FIG. 19

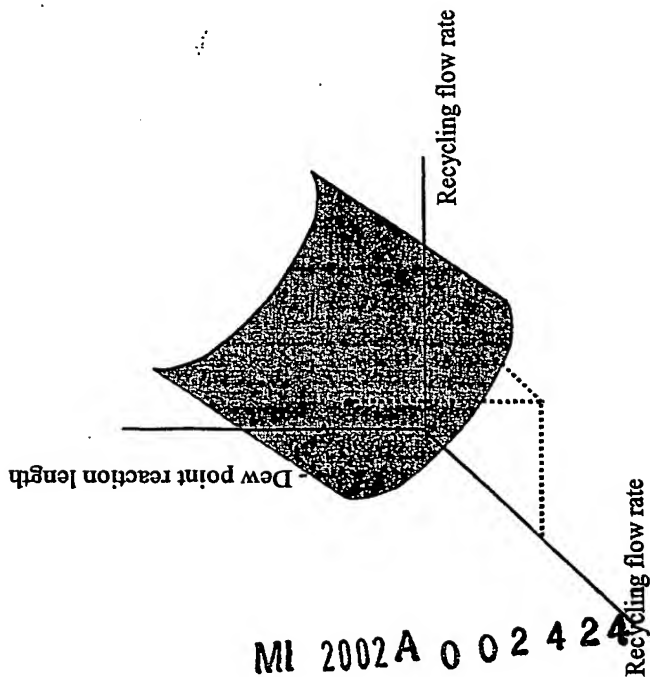
MI 2002A 0 0 2 4 2 4



[Handwritten signature]



- Transformation cost and/or
- Speed of the metallic surface to be pickled and/o
- Length of the reaction zone



MI 2002A 002424

FIG. 20

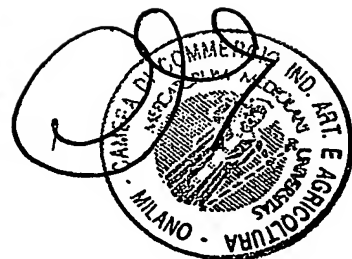
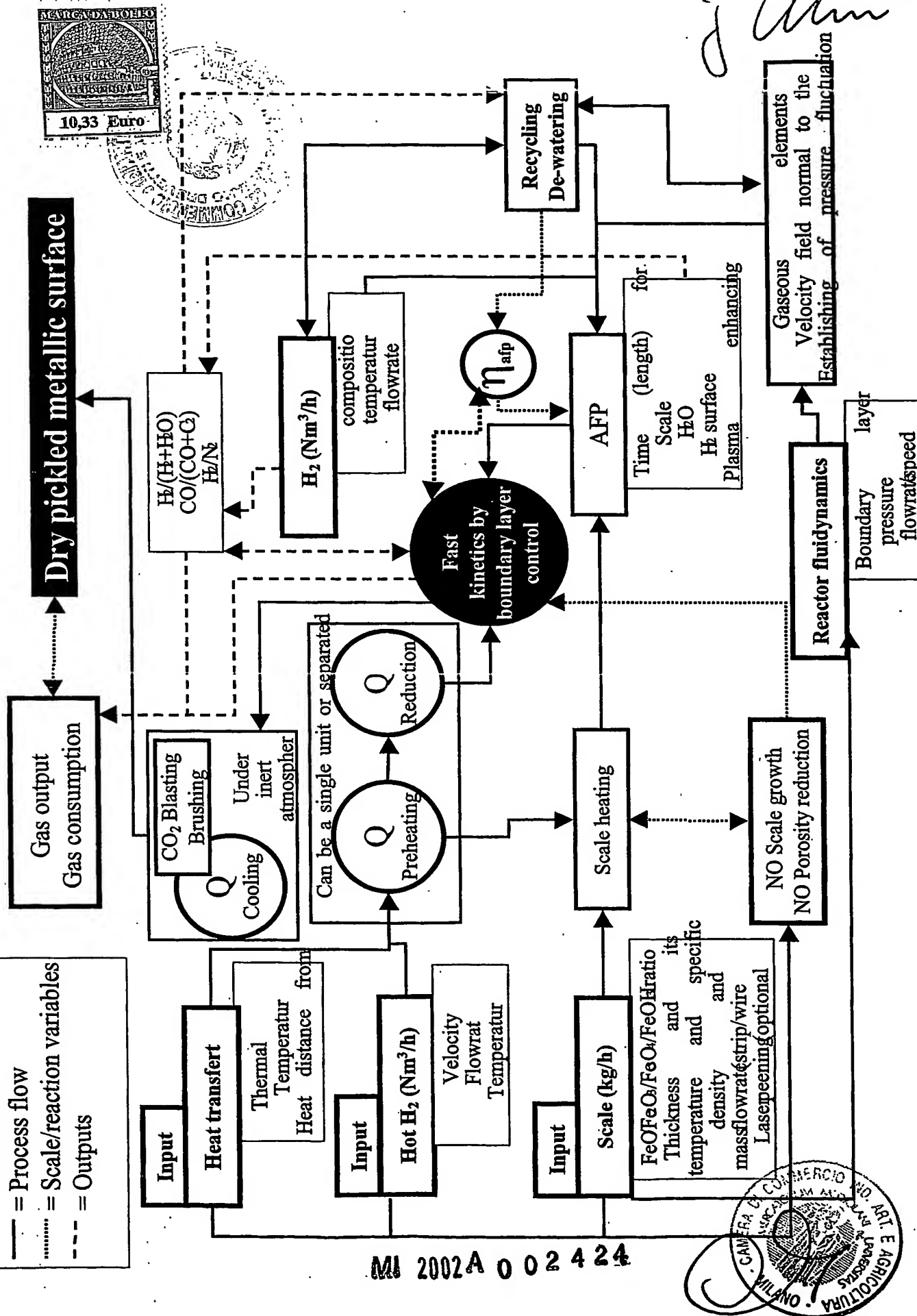


FIG. 21

η = Efficiency
 — = Process flow
 = Scale/reaction variables
 --- = Outputs

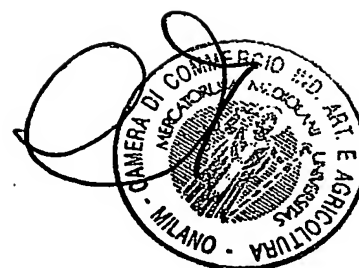


[Handwritten signature]

Fig. 22



MI 2002A 002424



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.